

**Modifizierung und Verarbeitung von
Poly(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure)
(PHBV)
mit kugelförmigen Mikropartikeln**

**Dissertation
von
Dipl. Chem. Ralph W. Oberhoff**

**Modifizierung und Verarbeitung von
Poly(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure)
(PHBV)
mit kugelförmigen Mikropartikeln**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

**Dipl. Chem. Oberhoff, Ralph Wilhelm
Geboren am 20.07.1972 in Stuttgart**

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 08.08.2005

Ralph Oberhoff

Danksagung

Für das in mich gesetzte Vertrauen, diese Arbeit durchzuführen, möchte ich mich zunächst bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans-Jürgen Adler bedanken.

Ferner möchte ich mich bei folgenden Mitarbeitern des *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.* (IPF) bedanken, ohne die die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

- Herrn Dr. rer. nat. Jürgen Pionteck für seine organisatorische Unterstützung, für Ratschläge und Diskussionen
- Herrn Helfried Kunath für seine außerordentliche Hilfsbereitschaft und die Einweisung in die Apparaturen zur Herstellung der Mischungen und Verbundstoffe sowie der Prüfkörper
- Frau Dr. Ing. Petra Pötschke und Herrn Dr. rer. nat. Roland Vogel für die Diskussionen, Ratschläge und Einführung in die rheologischen Untersuchungen
- Frau Uta Reuter für Zug-Dehnungs Messungen
- Dr. rer. nat. Harald Brünig für die Unterstützung bei Spinnprozessen und ständige Hilfsbereitschaft

Weiter gilt mein Dank den Mitarbeitern am *Institut für Makromolekulare Chemie und Textilchemie* der *Technischen Universität Dresden* (IMTC, TU-Dresden):

- Frau Ingrid Poitz für die Hilfsbereitschaft, Diskussionen und DSC- sowie TGA-Messungen
- Frau Martina Dziewiencki für FT-IR-, Oberflächenenergie- und Oberflächenpotentialmessungen
- Frau Ellen Kern für REM- und AFM-Aufnahmen
- Frau Dr. rer. nat. Barbara Adolphi für XPS-Messungen und ausgiebige Diskussionen
- Herrn Dipl. Chem. Denis Seifert und Herrn Martin Kipping für GPC-Messungen
- Frau Dr. rer. nat. Anna Musyanovych für die Hilfsbereitschaft und ein gutes Arbeitsklima sowie des weiteren Frau Dipl. Chem. Jessica Hain und Frau Dipl. Chem. Nadine Schiemenz

Für die Zeit an der *Dong Hua Universität, Department of Polymer Science & Engineering., State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials* in Shanghai, China) gilt mein Dank Frau Prof. Dr. Meifang Zhu und den Mitarbeitern, die mich in dieser knapp bemessenen Zeit massiv unterstützten: Herr Peng Wang, Herr Zhiwei Xei, Frau Min Hou, Frau Dipl. Chem. Wenping Cheng, Herr Prof. Dr. rer. nat. Yanmo Chen und Herr Dr. rer. nat. Hao Yu.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für die finanzielle und moralische Unterstützung während meiner Studienzeit.

Abschließend möchte ich mich beim Europäischen Graduiertenkolleg 720 *Advanced Polymeric Materials* und dem Sonderforschungsbereich 287 *Reaktive Polymere* für die finanzielle Unterstützung bedanken.

„ ... Und was sorgt ihr euch um eure Kleidung? Lernt von den Lilien, die auf dem Feld wachsen: Sie arbeiten nicht und spinnen nicht. Doch ich sage euch: Selbst Salomo war in all seiner Pracht nicht gekleidet wie eine von ihnen. Wenn aber Gott schon das Gras so prächtig kleidet, das heute auf dem Feld steht und morgen ins Feuer geworfen wird, wie viel mehr dann euch, ihr Kleingläubigen! ...“

Bibel, Neues Testament, Matthäus 6.28 – 30

aus der *Bergpredigt: Von der falschen und rechten Sorge*

Inhalt

1	Einleitung und Problemstellung.....	1
2	Zielstellung.....	5
3	Theoretischer Teil / Stand der Forschung	
3.1	Polymermischungen und Polymerverbundstoffe.....	8
3.1.1	Extrudierung und Mischungsprozesse.....	9
3.1.2	Rheologische Aspekte.....	13
3.1.3	Spinnprozesse.....	17
3.1.4	Mechanische Eigenschaften und Messmethoden	
3.1.4.1	Zug-Dehnungsverhalten.....	22
3.1.4.2	Dynamisch Mechanische Thermoanalyse.....	30
3.1.4.3	Härtebestimmungen.....	33
3.1.5	Brucharten von Polymeren.....	40
3.1.6	Verstärkung durch Füllstoffe	
	in Polymermischungen und Polymerverbundstoffen.....	47
3.1.6.1	Thermoplaste als Matrix.....	48
3.1.6.2	Elastomere als Matrix.....	53
3.2	Poly(3-hydroxybuttersäure) und Poly(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure).....	55
3.2.1	Herstellung und Eigenschaften.....	55
3.2.2	Biologischer Abbau und Biokompatibilität	60
3.2.3	Einsatzgebiete und Verarbeitung.....	65

3.3	Mikropartikel.....	72
3.3.1	Organische Polymerpartikel (Latex).....	72
3.3.1.1	Emulsionspolymerisation.....	72
3.3.1.2	Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation.....	77
3.3.1.3	Saatpolymerisation.....	78
3.3.1.4	Besondere Initiatorsysteme.....	80
3.3.2	Silikatpartikel.....	81
3.3.2.1	Stöber-Methode.....	82
3.3.2.2	Mikroemulsionspolymerisation in organischer Phase.....	83
3.3.3	Hybridpartikel.....	84
4	Experimenteller Teil	
4.1	Synthese der Mikropartikel.....	88
4.1.1	Emulsionspolymerisation von Homo- und Copolymerpartikeln.....	88
4.1.1.1	Vernetzte und unvernetzte Polystyrol-Partikel.....	88
4.1.1.2	Vernetzte und unvernetzte Poly(Styrol-co-Acrylat)-Partikel.....	89
4.1.2	Emulsionspolymerisation und emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von modifizierten und vernetzten Polymerpartikeln.....	89
4.1.2.1	Emulsionspolymerisation von modifizierten Partikeln.....	90
4.1.2.2	Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von modifizierten Partikeln.....	91
4.1.2.3	Emulsionspolymerisation von modifizierten Partikel unter Verwendung eines Surfmers.....	91
4.1.3	Synthese von Polymerpartikeln mit Kern-Schale-Struktur durch <i>Grafting-From-Polymerisation</i> mit katalytischem Initiatorsystem.....	92
4.1.4	Synthese von Silikatpartikeln nach der Stöber-Methode.....	94
4.1.5	Modifizierung von Silikatpartikeln.....	94
4.1.6	Synthese von Hybridpartikeln aus Silikatkern und Polymerschale durch <i>Grafting-Copolymerisation</i> und <i>Grafting-Onto-Polymerisation</i>	96
4.1.6.1	Hybridpartikel durch Grafting-Copolymerisation mit Monomeren...96	
4.1.6.2	Hybridpartikel durch Adsorption oder Grafting-Onto-Polymerisation mit PHBV.....	97

4.2	Herstellung und Verarbeitung von Polymermischungen und Polymerverbundstoffen aus PHBV.....	98
4.2.1	Beschreibung der Mischungsprozesse.....	98
4.2.2	Herstellung von Prüfkörpern für mechanische Untersuchungen.....	99
4.2.3	Herstellung von PHBV-Filmen durch Spincoating.....	99
4.2.4	Beschreibung der Spinnprozesse.....	100
4.2.4.1	Vorversuche – Spinnen ohne kontrollierten Durchsatz.....	100
4.2.4.2	Kolbenspinnen.....	101
4.3	Durchführung der mechanischen Messmethoden.....	102
4.3.1	Zug-Dehnungsmessungen.....	102
4.3.2	Dynamisch Mechanische Thermoanalyse.....	102
4.3.3	Härtemessungen nach DIN EN ISO 14577.....	103
5	Ergebnisse und Diskussion	
5.1	Mikropartikel.....	104
5.1.1	Polystyrolpartikel.....	104
5.1.2	Vernetzte Polystyrolpartikel.....	106
5.1.3	Vernetzte Copolymerpartikel aus Styrol und Acrylaten.....	110
5.1.4	Modifizierte Polystyrolpartikel.....	115
5.1.5	Kern-Schale-Partikel mit Polystyrolkern	126
5.1.6	Silikatpartikel.....	129
5.1.7	Modifizierte Silikatpartikel.....	130
5.1.8	Kern-Schale-Partikel mit einem Silikatkern.....	135
5.2	PHBV-Mischungen und PHBV-Verbundstoffe.....	140
5.2.1	Charakterisierung der Poly(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure)	
5.2.1.1	Chemische und Physikalische Daten.....	140
5.2.1.2	Thermisches Verhalten und Mischungs- bzw. Knetprozesse.....	141
5.2.2	PHBV-Mischungen aus organischen Polymerpartikeln oder Additiven.....	146
5.2.2.1	Mikroskopische Untersuchungen.....	146
5.2.2.2	Mischungsprozesse und Rheologie.....	150
5.2.2.3	Kristallinität der Matrix in Polymermischungen.....	155

5.2.2.4	Mechanische Untersuchungen.....	156
5.2.3	PHBV-Verbundstoffe aus Partikeln auf Silikatbasis.....	162
5.2.3.1	Mikroskopische Untersuchungen.....	162
5.2.3.2	Mischungsprozesse und Rheologie.....	164
5.2.3.3	Kristallinität der Matrix in Verbundstoffen.....	169
5.2.3.4	Mechanische Untersuchungen.....	170
5.2.3.5	Brüche von PHBV-Verbundstoffen nach mechanischer Belastung.....	178
5.3	Verarbeitung.....	180
5.3.1	Spinnprozesse.....	180
5.3.1.1	Vorversuche beim Schmelzspinnen: Spinnen ohne kontrollierten Durchsatz.....	180
5.3.1.2	Schmelzspinnen mit der Kolbenspinnanlage.....	183
5.3.1.3	Mechanische Untersuchungen der Spinnfäden.....	188
5.3.1.5	Fasermikrostrukturen und Kristallinität.....	189
5.3.2	Spincoating zur Herstellung von PHBV-Mikrofilmen.....	191
6	Zusammenfassung.....	193
7	Ausblick.....	198

Anhang

A	Verzeichnis verwendeter Messinstrumente.....	I
B	Abkürzungsverzeichnis.....	IV
C	Verzeichnis der Probenamen.....	VII
D	Literaturverzeichnis.....	IX

1 Einleitung und Problemstellung

Polymere nehmen seit den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts als Werkstoffe verschiedenster Art ständig an Bedeutung zu. Die chemische Vielfalt natürlicher und künstlich erzeugter Polymere bietet eine große Palette physikalischer und mechanischer Eigenschaften.

Es gibt eine große Anzahl von technischen Konstruktionspolymeren, die in der Medizin und Pharmazie, der Elektronik, Optik, Textil-, Werkstoff- und Verpackungsindustrie sowie im Haushalt von großer Bedeutung sind. Dabei können verschiedene Eigenschaften der Materialien erforderlich sein, die im Folgenden aufgelistet sind:

- Härte
- Verformbarkeit
- Zähigkeit
- Festigkeit
- Transparenz
- elektrische Leitfähigkeit
- Biokompatibilität
- biologische Zersetzbarkeit
- Wirtschaftlichkeit
- problemlose Entsorgung oder Wiederverwertung
- geringe Alterung, also Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse wie Sauerstoff und UV-Strahlung
- Beständigkeit gegen Lösungsmittel, Säuren, Laugen und anderer Chemikalien
- Durchlässigkeit bzw. Undurchlässigkeit gegenüber Gasen oder Flüssigkeiten,
- großer thermischer Anwendungsbereich
- Sensibilität auf Änderungen physikalischer und chemischer Größen wie Temperatur, Feuchtigkeit, pH-Wert und andere.

Polymere können chemisch modifiziert werden, oder es werden ihnen weitere Komponenten verschiedenster Materialien beigefügt, um den Anwendungsbereich zu erweitern und die Kosten zu senken.

Die älteste Variante ist das Beimischen von Füllstoffen, wie Glasfasern, die zur Streckung und Verstärkung von Polymeren dienen. Als Füllstoffe können die verschiedensten Materialien verwendet werden: synthetische oder pflanzliche Fasern, Mineralien, gemahlene organische Stoffe, wie Holz, Stärke oder Ruße. Aus der Natur sind einige Verbundstoffe, wie sie zum Beispiel in Form von Panzern, Holz sowie Knorpel und Knochen vorkommen, bekannt [1-4]: In Polysacchariden, Kollagen und anderen Matrizen mit Mineralien als Füllstoffe und meist Wasser als Weichmacher werden Zähigkeit und Elastizität auf der einen und Reißfestigkeit sowie Härte auf der anderen Seite in erstaunlicher Weise miteinander kombiniert.

Chemikalien werden als Weichmacher und Antioxidantien, wie zum Beispiel im **Polyvinylchlorid, PVC**, zugegeben, um das Material weicher zu machen und die Beständigkeit gegen Lichteinstrahlung und Luftsauerstoff zu verbessern. Diese Art der Modifizierung ist jedoch zeitlich begrenzt und gesundheitlich nicht unbedenklich, da solche Weichmacher ausschwitzen, d.h. die relativ flüchtigen Chemikalien diffundieren mit der Zeit aus dem Material hinaus und verdampfen.

Eine weitere Variante ist das Mischen verschiedener Polymere, um positive Eigenschaften der verwendeten Polymere in der Mischung zu ergänzen. Ein verbreitetes Problem ist allerdings die in der Regel schlechte Mischbarkeit verschiedener Polymere miteinander. Die Mischbarkeit der Polymere in der Schmelze ist während des Mischprozesses von der Temperatur abhängig. So kommt es bei Überschreitung der *unteren kritischen Entmischungstemperatur*, **LCST** (engl.: **Lower Critical Solution Temperature**) bzw. bei Unterschreitung der *oberen kritischen Entmischungstemperatur*, **UCST** (engl.: **Upper Critical Solution Temperature**) zur Entmischung der Polymere und somit zur Ausbildung eines Systems aus mehreren separierten Polymerphasen. Dieser Prozess kann auch nach dem Mischungsprozess bei Polymermischungen mit UCST auftreten. Polymerschmelzmischungen haben oft eine UCST. Die Hauptursache dieses Problems ist die meist positive oder allenfalls sehr schwach negativ ausgeprägte Mischungsenergie. Andererseits aber findet eine bessere Vermischung der Komponenten durch die Vergrößerung des Entropieterms in der Gibbs-Helmholz-Gleichung (1) bei höherer Mischungstemperatur statt. Lassen sich die Polymere nicht miteinander mischen, oder kommt es zur anschließenden Entmischung, sind die Materialien inhomogen und ungeeignet, da sie Gradienten bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften aufweisen und an den Phasenübergängen mechanisch besonders instabil sind.

$$\Delta_M A = \Delta_M E - T\Delta S \quad (1)$$

$\Delta_M A$	Freie Mischungsenergie
$\Delta_M E$	Mischungsenergie
T	Temperatur
ΔS	Entropie

Eine Alternative bietet die Synthese von Copolymeren, bei denen chemisch unterschiedliche Monomere zusammen ein Polymer bilden. Dieses Polymer kann sich wie eine ideale Mischung von chemisch unterschiedlichen Homopolymeren verhalten. Die Eigenschaften können darüber hinaus über die Struktur der Copolymere variiert werden. Man unterscheidet zwischen *Blockcopolymeren*, *statistischen* und *streng alternierenden Copolymeren*, *Pfropf-* oder *Kammpolymeren*. Allerdings werden die Synthesemöglichkeiten durch Polymerisationsparameter eingeschränkt. Des Weiteren sind Synthesen solcher Polymerstrukturen aufwendig und kostenintensiv.

Häufig wird die Entsorgung, das Recycling und die Rohstoffknappheit im Zusammenhang mit synthetischen Polymeren diskutiert. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die meisten synthetischen Polymere wie **Polyethen** (Polyethylen), **PE**, und **Polypropen** (Polypropylen), **PP**, die zusammen die Hälfte der Weltproduktion ausmachen, inzwischen umweltfreundlich entsorgt werden und ihre Abbauprodukte unbedenklich für die Umwelt sind. Ferner sind zahlreiche Recyclingverfahren entwickelt worden [5]. Die Grundstoffe für PE und PP werden aus dem Erdöl durch fraktionierte Destillation und anschließenden Crackprozessen in Raffinerien gewonnen. Allerdings betrug der Bedarfsanteil in Deutschland im Jahr 2002 zur Herstellung aller petrochemischen Produkte, die über Polymere hinaus auch weitere Chemikalien auf Kohlenwasserstoffbasis einschließen, nur 7.6% des verbrauchten Erdöls [6] (Abb.1). Der größte Teil des Erdöls wird heute noch für Verbrennungsprozesse verwendet. Angesichts dieser Tatsachen bestünde kein Bedarf, nach Alternativen, die meist sehr kostenintensiv sind, Ausschau zu halten. Dennoch steigerte sich in den letzten Jahren das Interesse für biologische Polymere. Zwar wäre eine Massenproduktion oder ein Ersatz solcher Polymere in den meisten Fällen unwirtschaftlich, jedoch können solche Polymere biologisch aktiv sein. Des Weiteren sind biologische Polymere in vielen Fällen auch biokompatibel, d.h. es

besteht oft eine gute Verträglichkeit mit biologischen Systemen (s. 3.2.2). Biokompatibilität und biologischer Abbau von Polymeren sind daher von großem Interesse in der Medizin für Implantate und Gewebeträger sowie in der Pharmazie als Komponenten in Medikamentsystemen (s. 3.2.3).

Produktion deutscher Raffinerien 2002

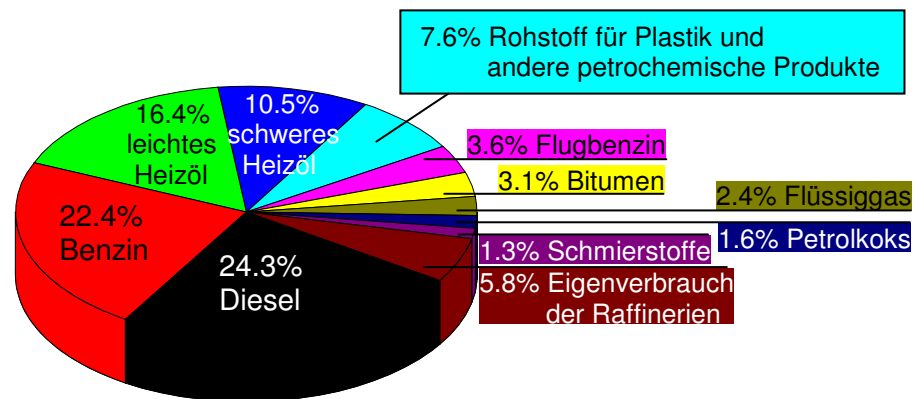


Abb.1: Prozentuale Verwendung der Fraktionen von Rohöl, die 2002 in deutschen Raffinerien produziert worden sind

2 Zielstellung

Poly(3-hydroxybuttersäure), **PHB**, ist ein Polyester der *3-Hydroxybuttersäure*, **HB**, welches in Bakterien als Stoffwechselprodukt aus Stärke produziert wird. Er fällt nach der Aufarbeitung als weißes Pulver geringer Dichte an, das mit dem tierischen und menschlichen Organismus kompatibel und durch Bakterien oder Schimmelpilze biologisch abbaubar ist. Andererseits wird dieser Stoff auch von Säuren und Basen angegriffen, und seine Haltbarkeit ist bei erhöhter Luftfeuchtigkeit und Temperatur begrenzt. Bei höheren Temperaturen, die zum Beispiel zur Verarbeitung des schmelzbaren Pulvers zur Formgebung und Verarbeitung erforderlich sind, tritt verstärkt eine Spaltung der Polymerketten in kleinere Segmente auf. Dies stellt ein Problem bei der Verarbeitung des Polymeren dar. Verarbeitetes und somit einmal geschmolzenes PHB liegt als hochkristalliner Feststoff vor. Daher ist das Material spröde, obgleich die Festigkeit zufrieden stellend ist und im Bereich des isotaktischen *Polypropens hoher Dichte*, **HDPP** (high density poly propylene) liegt. Ferner wirkt sich die hohe Kristallinität sowie eine große Änderung der Dichte beim Abkühlen der Schmelze nachteilig auf die Spinnbarkeit des Materials aus: Beim Passieren der Spinndüsen kühlt das PHB ab. Dadurch nehmen intramolekulare Kräfte zu, wodurch sich die Polymerketten zu Helices formieren (s. 3.2.1) und Kristallbildung einsetzt. Daher ziehen sich die Spinnfäden nach Passieren der Düsen zusammen, was die Gefahr eines Fadenrisses beim Spinnen erhöht. Aufgrund der relativ hohen Kristallinität des Materials und einer verzögerten Kristallisationskinetik bei gesponnenen Polymerfäden kommt es zur Nachkristallisation in einem erheblichen Ausmaß, die Fäden verkleben nach dem Aufwickeln auf den Galetten und reißen beim Abwickeln. Solche Fäden sind kaum zu verwenden oder weiterzuverarbeiten.

Um diese Probleme zu lösen, wurde bisher versucht, zum einen die Bakterien so zu manipulieren, dass eine Einlagerung von *3-Hydroxyvaleriansäure*, **HV**, möglich wurde. Dadurch entstand ein Copolyester, das *Poly(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure)*, **PHBV**, aus HB-armen PHV-Blöcken und HV-armen PHB-Blöcken mit niedrigerer Kristallinität. Zum anderen wurden PHB-Fäden nach dem Passieren der Spinndüse beim Aufwickeln direkt (on-line) verstreckt, um die Entstehung von flachen zylinderförmigen Kristalliten, den *Sphärolithen*, zu unterdrücken, worauf sich längs zur Fadenrichtung gestreckte Kristallite als Lamellen

bildeten. Dadurch konnte auch eine Nachkristallisation und somit das Verkleben der Fäden vermindert werden.

Die Firma *Isao Noda - The Procor & Gamble Company* bietet bereits Produkte aus PHB, wie Schäume, Plastikgeschirr, Papierlamine, Tücher und Fasern, an, die verstärkt sind [7]. Dabei handelt es sich um verzweigtes PHB, einem Kammpolymer (branched polymer) mit dem Handelsnamen *NodaxTM*. Im Wesentlichen wird die Kristallinität entscheidend herabgesetzt, wohingegen der Einsatz von PHBV kaum eine Veränderung hervorruft. *NodaxTM* soll mit seinen Eigenschaften mit *schlagzähmodifizierten Polystyrol, HIPS* (engl.: **high impact polystyrene**), vergleichbar sein, ohne jedoch an Biokompatibilität und biologischer Abbaubarkeit einzubüßen [7].

Die Herstellung verzweigter Polymerketten ist mit einem erhöhten Arbeitsaufwand verbunden, und der Einsatz solcher Polymerstrukturen ist aufgrund der höheren Viskosität solcher Polymerschmelzen und der Verhakung der Seitenketten begrenzt. Kammpolymere aus PHB würden sich beim Spinnen wegen des Spinnendrucks und den Scherkräften an den Düsen zersetzen. Andererseits ist die biologische Synthese von PHBV nicht exakt reproduzierbar. Die Chargen mit gleichem HV-Anteil unterscheiden sich trotz gleicher Synthesebedingungen hinsichtlich des Aufbaus der Polymerblöcke. Außerdem ist der HV-Anteil bei der Synthese durch Bakterien limitiert.

Eine bekannte Methode zur Verbesserung mechanischer Eigenschaften ist die Herstellung von Polymermischungen oder Polymerverbundstoffen mit Füllstoffen, wie organischen oder anorganischen Partikeln. Die Herstellungsprozesse sind leichter durchführbar, weniger kostenintensiv, und es bieten sich neue Anwendungsmöglichkeiten an (s. 3.2.3). Für biologische oder medizinische Anwendungen könnten solche Partikel auch mit Enzymen modifiziert werden, die auf die Partikel adsorbieren oder die in die Partikel eingebettet werden und ein biologisch aktives System bilden würden. Auch könnten PHBV-Membranen und andere Strukturen mit Partikeln, die nach dem Mischungsprozess entfernt würden, hergestellt werden.

Für diese Arbeit bestand das Ziel, PHBV durch Partikel als Füllstoffe zu modifizieren. Dazu waren zunächst verschiedene kugelförmige Partikel herzustellen, zu charakterisieren und als aktive Füllstoffe zu verwenden. Die Partikel unterschieden

sich hinsichtlich ihres Materials, Größe und des Aufbaus sowie der Form (Morphologie) (s. 4.1). Durch die Mischung der Füllstoffe oder Additive mit PHBV in der Schmelze sollten mechanische Eigenschaften, wie Reißfestigkeit, Zähigkeit und Verformbarkeit, verbessert werden, um das Material zu stabilisieren und eine Weiterverarbeitung, wie das Spinnen von Fäden, zu ermöglichen bzw. zu vereinfachen, ohne dabei die biologische Verträglichkeit zu beeinträchtigen. Daneben waren Mischungsprozesse und Spinnprozesse zu optimieren, um einen Abbau des PHBV während der Verarbeitung möglichst gering zu halten (s. 4.2).

Bei den Polymermischungen und Polymerverbundstoffen stand der Einsatz von Partikeln als Füllstoffe im Mittelpunkt. Darüber hinaus sollte der Einfluss von Partikeln mit einem harten Kern und einer weichen Schale auf die PHBV-Matrix untersucht werden, da in der Literatur bisher meist einphasige Partikel oder Partikel aus einem weichen Kern und einer harten Schale beschrieben werden, und Bruchmechanismen sowie Verstärkungseffekte ausschließlich an Matrizen mit solchen Füllstoffen untersucht worden sind (s. 3.1.6).

3 Theoretischer Teil / Stand der Forschung

3.1 Polymermischungen und Polymerverbundstoffe

Je nach der Bearbeitung der Polymere wird zwischen *polymeren Verbundstoffen* und *Polymermischungen* unterschieden. Polymermischungen, die in der Literatur als *Blends* (engl.: to blend = mischen, verschmelzen) bezeichnet werden, sind Mischungen aus Polymeren mit anderen Polymeren, Flüssigkeiten oder Gasen [6]. Letztere sind als Schäume bekannt. Unter polymeren Verbundstoffen, *Composites* (engl.: to composite = mischen, zusammensetzen), werden Polymere mit Füllmaterial bezeichnet. Das Polymer ist eine *homogene Matrix*, in der der Füllstoff gleichmäßig verteilt (dispergiert) ist. Die Füllstoffe müssen dabei größere Moduln haben als das Matrixpolymer [6]. Sie können den Verbundstoff darüber hinaus zusätzlich verstärken (*aktive Füllstoffe, Verstärker*) oder des Weiteren als Streckmaterial (*inaktive Füllstoffe, Extender*) dienen. Besteht der Füllstoff aus verschiedenen Komponenten, handelt es sich um einen *hybriden Verbundstoff*.

So werden mit anorganischen Füllstoffen wie z.B. mit Glasfasern gemischte Polymere, als Verbundstoffe bezeichnet. *Schlagzähes Polystyrol, HIPS* (high impact poly styrene), eine Matrix aus Polystyrol, PS, was durch gleichmäßig verteilte elastische Kautschukpartikel als aktive Füllstoffe modifiziert ist, wird hingegen nicht als Verbundstoff bezeichnet, da durch die Partikel der Modul und dadurch die Steifigkeit von PS herabgesetzt ist. HIPS gilt daher als Polymermischung. In dieser Arbeit sind Mischungen aus einer PHBV-Matrix und Polymerpartikeln beschrieben, die den Modul etwas erhöhen. In der Fachliteratur herrscht wenig Einigkeit, ob solche Materialien als Mischungen oder Verbundstoffe zu bezeichnen sind. Da in der Industrie und wissenschaftlichen Disziplinen außerhalb der Polymerchemie oft nur Matrizen mit anorganischen Füllstoffen als Verbundstoffe bekannt sind bzw. definiert werden, werden im Folgenden Matrizen mit Polymerpartikeln als Füllstoffe ungeachtet ihrer mechanischen Einflüsse auf die Matrix als Polymermischungen bezeichnet. Matrizen mit anorganischen Partikeln oder Hybridpartikeln mit anorganischer Komponente werden als Polymerverbundstoffe bzw. als hybride Polymerverbundstoffe benannt.

3.1.1 Extrudierung und Mischungsprozesse

Konventionell werden Polymere, Verbundstoffe und Polymermischungen durch thermisches Mischen in Extrudern hergestellt. Extruder sind Schneckenpressen, die nach dem Funktionsprinzip des Fleischwolfes kontinuierlich arbeiten. Extrudierbare Materialien sind Tone und keramische Massen, Kautschuk, thermoplastische Polymere, wie PVC, PE, PP, **Polyethylenterephthalat, PET**, und **Polyamide, PA**, sowie Lebensmittel, z.B. Teigwaren, Knabberprodukte, Karamell und Wurstwaren. Bei der Extrudierung (lat: extrudere = hinausstoßen) werden dem Extruder die Komponenten kontinuierlich zugeführt und oberhalb der Schmelztemperatur der Polymere mittels Schneckenwellen plastifiziert und geknetet, wobei eine Durchmischung stattfindet, und durch eine Öffnung aus dem Mischraum transportiert, wo das Material an Luft oder in thermostatisierten Bädern abkühlen kann. Direkt nach dem Austritt der Mischung können sich weitere Prozesse, wie Formgebung, Spinnen oder Gummierung, anschließen.

Für größere Mengen werden *Einschneckenextruder* eingesetzt, bei denen das Material kontinuierlich eingezogen und mittels einer gewindeförmigen Schneckenwelle durch einen Plastifizierungsraum bis an das andere Ende transportiert und ausgestoßen wird (Abb.2 u. 3).

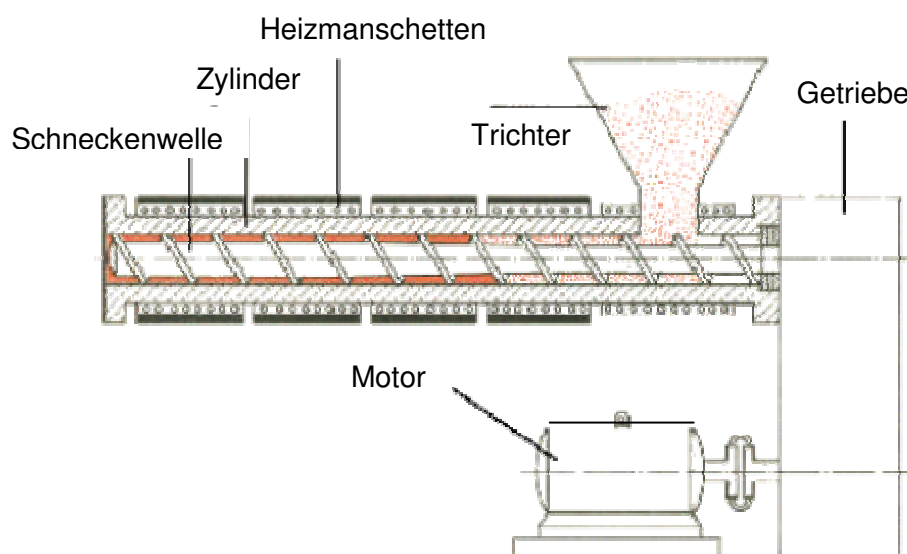


Abb.2: Aufbau eines Einschneckenextruders [8]

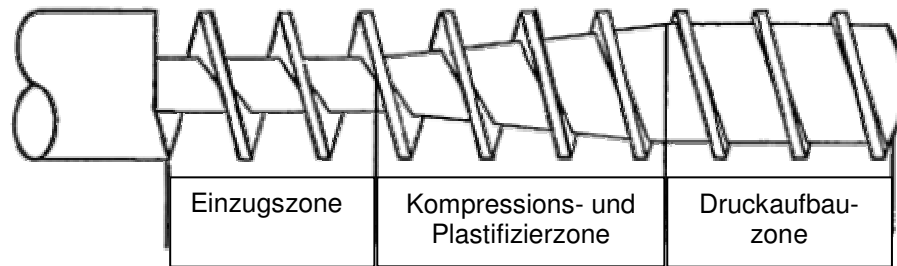


Abb.3: Aufbau einer Schneckenwelle [8]

Doppelschneckenextruder (Zweischneckenextruder) werden sowohl mit konstanten Gehäuse- und Schneckendurchmessern als auch in konischen Bauformen eingesetzt, wobei die beiden Schnecken ganz, teilweise oder gar nicht ineinander greifen sowie gleich- oder gegenläufig drehen können. Je nach Anordnung der Extruderschnecken wird zwischen *parallelen Gegenläufern*, *konischen Gegenläufern* oder *parallelen Gleichläufern* unterschieden.

Extruder mit Verdampfungskammern ermöglichen auch die Applikation von Material mit flüssiger Phase, wie zum Beispiel von wässrigen Dispersionen (Latex). Es beschleunigt die Produktion, da eine Trocknung nicht erforderlich ist. Ferner können so auch Dispersionen aus weichen Partikeln verarbeitet werden, die bei einer Trocknung aneinander haften würden und sich nicht gleichmäßig in der Matrix verteilen ließen. Solche Extruder haben eine Pumpvorrichtung, an der der Latex hinter der Schmelzzone der Matrix dosiert in einem kontinuierlichen Prozess zugegeben wird. Bereits an dieser Stelle verdampft das Wasser bei Betriebstemperaturen von 200 °C fast vollständig. An weiterer Stelle entzieht eine Vakuumpumpe den Rest der Feuchtigkeit dem Gemisch [9].

Für kleinere Mengen werden *Mikrokneter* eingesetzt. Es sind diskontinuierlich arbeitende Mischapparaturen mit einem Schneckenwellenpaar als konische Gleichläufer Gegenläufer. Zu Beginn werden die Komponenten durch eine trichterförmige Öffnung in den Plastifizierungsraum gedrückt, in welchem sie schmelzen und zwei nebeneinander angeordnete Schneckenwellen das Material mischen. Nach einer gewissen Zeit wird die Plaste abgeführt (Abb.4).

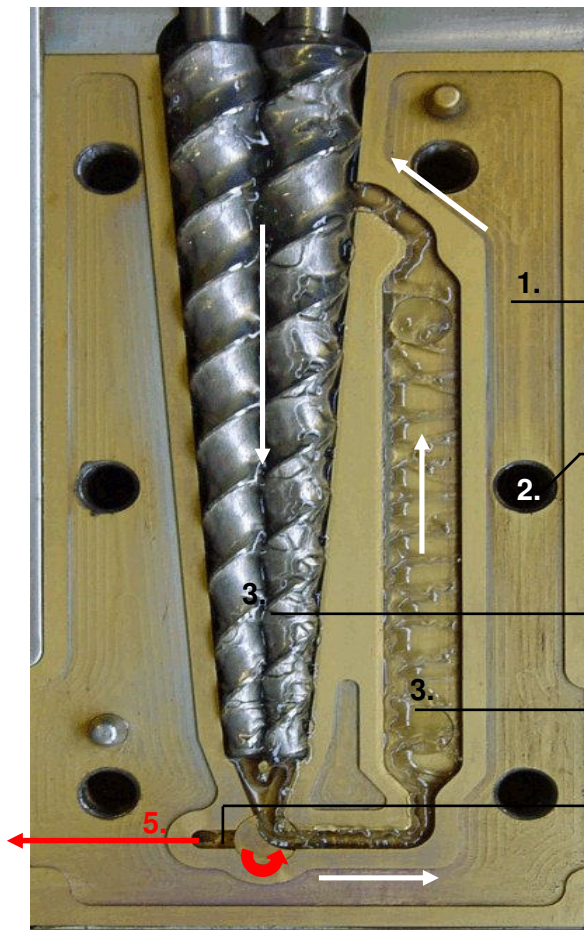


Abb.4: Ausschnitt eines Mikroextruders [10]

- | | |
|----|--------------------------------|
| 1. | Heizbacke |
| 2. | Bohrungen für Schrauben |
| 3. | gleichlaufende Schneckenwellen |
| 4. | Bypass |
| 5. | Auslass |

Um beim Mischungsprozess die thermische Belastung, die zu Oxidation, Umlagerungsreaktionen und Kettenspaltungen und damit zur Zersetzung des Polymeren führen kann, so gering wie möglich zu halten, sollte die Mischungstemperatur möglichst niedrig sein. Neben der Temperatur können durch das Rühren auftretende Scherkräfte das Polymer beschädigen, indem Polymerketten mechanisch zerreißen. Hohe Scherkräfte treten bei hoher Viskosität und schneller Rührgeschwindigkeit auf, wie dies aus der allgemein gültigen Formel für die Reibungskraft ersichtlich ist (2). Viskositäten ihrerseits sind umso größer, je niedriger die Mischungstemperatur ist. Eine Zersetzung aufgrund zu hoher Scherkräfte kann also durch möglichst geringe Rührgeschwindigkeiten vermieden werden. Ferner nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur ab. Eine Temperaturerhöhung zur Senkung der Viskosität und damit der Zersetzung durch zu hohe Scherkräfte steht aber im Konflikt mit der thermischen Empfindlichkeit der Polymere. Eine zu geringe Rührgeschwindigkeit kann zudem längere Mischzeiten erfordern, vor allem, wenn dem Material weitere Komponenten hinzugeführt werden,

da eine homogene Durchmischung zur Produktion eines homogenen Materials unbedingt erforderlich ist. Zu lange Mischzeiten wirken sich allerdings wiederum nachteilig auf die Zersetzung der Polymere aus. Bei der Verarbeitung eines jeden Polymeren ist es daher erforderlich, die Größen *Mischtemperatur*, T , *Rührgeschwindigkeit*, v , und *Mischzeit*, t , zu variieren, bis alle Parameter optimal aufeinander abgestimmt sind und eine Homogenität des Verbundstoffs unter Vermeidung von Abbaureaktionen gewährleistet ist.

$$F_R = \eta \frac{dv}{dz} A \quad (2)$$

F / N	: Reibungskraft \equiv Scherkraft
$\eta / \text{Pa s} = \text{N s m}^{-2}$: dynamische Viskosität
A / m^2	: Reibfläche (z.B. Oberfläche der Extruderschnecken)
$v / \text{m s}^{-1}$: Rotationsgeschwindigkeit an der Extruderschneckenoberfläche mit $v = \omega r$ ω / s^{-1} : Winkelgeschwindigkeit r / m : Radius der Extruderschnecke
d / m	: Abstand von der Oberfläche der Extruderschnecke

Des Weiteren ist zu beachten, dass während des Verarbeitungsprozesses Energien, die durch die Reibungskräfte entstehen, in Wärme dissipieren, was eine zusätzliche Temperaturerhöhung im Polymeren zur Folge hat. Bei Polymermischungen und Polymerverbundstoffen ist zu beachten, dass sich die Viskosität durch die Zugabe eines weiteren Polymeren oder von Füllstoffen ändert, was eine Änderung der Mischungskonditionen erfordern kann.

3.1.2 Rheologische Aspekte

Bei der Zugabe einer weiteren Komponente kommt es während des Mischungsprozesses zur Verdünnung des Polymeren und damit zur Änderung der Viskosität. Die Viskosität der Schmelzmischung bei gegebener Temperatur ist abhängig von der Viskosität der reinen Materialien und deren Mischungsanteilen. Sie lässt sich für homogene Mischungen mit dem *einfachen Mischungsgesetz* vorausberechnen (3).

$$E = E_M \Phi_M + E_F \Phi_F \quad (3)$$

M: Matrix

F: Füllmaterial (bei Blends weiteres Polymer oder weitere Komponente)

E_i : physikalische Eigenschaft der Komponente i wie Modul, hier: Viskosität

E: physikalische Eigenschaft der Mischung (hier: Viskosität)

Φ_i : Volumenanteil der Komponente i

Treten die Komponenten miteinander in Wechselwirkung, so können die Viskositäten größer als die nach der Mischungsregel berechneten sein. *Polymerschmelzen* und *Netzwerklösungen* sind in der Regel *strukturviskose* Stoffe. Bei Netzwerklösungen handelt es sich um konzentrierte Polymerlösungen, in welchen die Polymermoleküle sich (vorübergehend) ineinander verhängen, also starke Wechselwirkungen untereinander haben. Solche zähen und elastische Flüssigkeiten haben Eigenschaften, die sich hauptsächlich durch die Art der Verhakungen ergeben. Die Viskosität strukturviskoser Fluide nimmt mit zunehmenden Scherraten ab, da die Polymermoleküle als miteinander verhakte Knäuel vorliegen, die sich bei höheren Scherraten zunehmend entwirren und sich in Fließ- bzw. Scherrichtung zu orientieren beginnen. Dieser Effekt wird *Scherverdünnung* genannt. Somit ist die Viskosität nicht mehr nur von der Temperatur abhängig, wie dies bei *Newtonschen Flüssigkeiten* der Fall ist, sondern nun auch von der Scherrate. Das strukturviskose Verhalten kann durch ein dilatantes abgeschwächt werden. Dies geschieht, wenn die Moleküle im Verhältnis zu ihrer Kettenlänge sehr viele polare und ionische Gruppen aufweisen. Bei reiner *Dilatanz* nimmt die Viskosität bei steigender Scherrate zu, da sich durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eine sekundäre Struktur bildet

(*Scherverdickung*). Konzentrierte Latexdispersionen verhalten sich aufgrund ihrer durch Initiator und Emulgator geladenen Oberflächen dilatant.

Viskositätsmessungen sind unter anderem dazu geeignet, um zu untersuchen, wie sehr sich das Polymer unter den Mischungskonditionen abbaut. Ein Abbau der Polymerketten geht mit der Senkung der Viskosität einher. Für solche Untersuchungen kleiner Mengen eignen sich *Torsionsrheometer*, bei denen unter oszillatorischer Scherung im *Time-Sweep* gemessen wird. In diesem Modus werden die Viskosität zu Beginn und ihre Änderung mit fortlaufender Zeit bei konstanter Temperatur und konstanter frequenzieller Belastung beobachtet. Um zu beobachten, wie sich das Polymer in Abhängigkeit von Scherkräften zersetzt, eignet sich der *Frequency-Sweep*. Die Probe wird bei konstanter Temperatur und Torsion bei verschiedenen Frequenzen belastet. Wird von kleinen nach großen Frequenzen gemessen, nimmt die Viskosität immer mehr ab, wie dies in Abbildung 5 dargestellt ist.

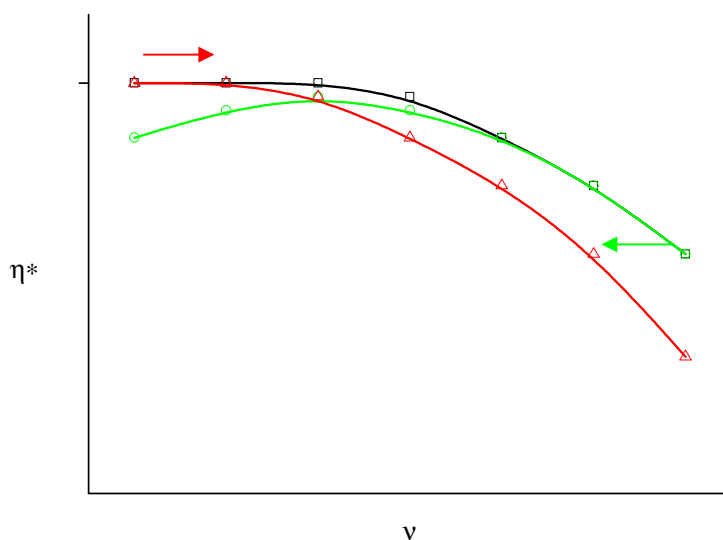


Abb.5: gemessene Viskositäten im Frequency-Sweep:
 □ ohne Zersetzung
 ○ mit Zersetzung, gemessen von großen zu kleinen Frequenzen
 △ mit Zersetzung, gemessen von kleinen nach großen Frequenzen

Baut das Polymer bei höheren Frequenzen zunehmend ab, sinkt die Viskosität schneller. Ein Abbauverhalten ist aber nicht direkt aus der Kurve zu entnehmen. Hingegen kann bei einer Messreihe von großen Frequenzen zu kleinen ein stattfindender Polymerabbau erkannt werden. Bei kleinen Frequenzen ist die Messzeit entsprechend länger. Wegen des strukturviskosen Verhaltens ist ein Anstieg der Viskosität bei kleineren Frequenzen zu erwarten. Zersetzt sich das

Polymer während der Messung, kann nun ein gegenläufiger Effekt beobachtet werden. Die Viskosität durchläuft ein Maximum und fällt dann wieder ab.

Viskositätsmessungen sind ferner nützlich, um die Weiterverarbeitung von Polymeren, Blends oder Verbundstoffen zu diskutieren. Bei Spinnprozessen soll das Polymer möglichst nicht weiter abbauen. Daher werden zu spinnende Proben bei entsprechender Temperatur auf weiteren thermischen Abbau hin untersucht.

Das Viskositätsverhalten von Polymerschmelzen und Polymerlösungen kann bei Gültigkeit der *Cox-Merz-Regel* vorausberechnet werden (4). Sie besagt, dass der Betrag der komplexen Viskosität, $|\eta^*|$, gleich der *statischen Viskosität*, η , ist. Die Regel ist nützlich zur Berechnung der dynamischen Viskosität, wenn diese bei höheren Scherraten aufgrund einer Zerstörung des Polymeren nicht gemessen werden kann. Mit der Oszillationsmessung wird allerdings die komplexe dynamische Viskosität erhalten und nicht die statische dynamische Viskosität. Der Zusammenhang der *komplexen Viskosität*, η^* , und dem Speicher- sowie Verlustmodul ist durch Gleichung 5 gegeben. Der Wurzelausdruck dieser Gleichung ist der *komplexe Modul*, G^* . Da gilt: $G' + iG'' = G$, existieren auch zwei Anteile der dynamischen Viskositäten, η' und η'' . Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ergeben sich die Gleichungen in (6).

$$|\eta^*(\omega)|_{\omega \rightarrow 0} = \dot{\eta}(\dot{\gamma})_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (4)$$

$$\eta^* = \frac{1}{\omega} \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad (6)$$

$$\text{mit } \eta' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{und} \quad \eta'' = \frac{G''}{\omega}$$

Durch Zusammenfügen dieser Gleichungen lässt sich erkennen, dass die Cox-Merz-Regel voraussetzt, dass Gleichung 7 für $\dot{\gamma} = \gamma$ gilt.

$$\frac{G^*}{\omega} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta \quad (7)$$

Ab einer kritischen Kreisfrequenz verliert die Regel an Gültigkeit. Für hinreichend kleine Frequenzen gilt sie für Polymerschmelzen, konzentrierte und halbkonzentrierte Lösungen. Sie gilt prinzipiell nicht für Borge-Fluide, deren Viskosität mit steigender Scherrate exponentiell abfällt sowie für Gele und chemische Netzwerke.

Milner benutzt das *Reptationsmodell* von Doi und Edwards, um die Regel theoretisch zu erklären. Doch die Erklärungsversuche sind nur für Polymere mit einer sehr breiten Molmassenverteilung zutreffend [11-13].

Ein Polymer zeigt gewöhnlich bei kleineren Scherraten ein Plateau (Abb.6). Bei genügend hohem Füllstoffgehalt verschwindet dieses, und die Viskosität steigt auch noch bei kleinen Scherraten weiter an [14]. Durch das Zufügen von Füllstoffen steigt die Viskosität zwar an, ist aber bei Scherraten, wie sie beim Mischen verwendet werden, nur noch geringfügig höher. Bei Partikeln niedrigerer Glasübergangstemperatur ist der Anstieg weniger stark ausgeprägt. Schmelzmischungen mit größeren Partikeln sowie Partikeln, die eine raue Oberfläche oder gar eine Bürstenschale haben, weisen höhere Viskositäten auf. Andererseits sind dadurch nach dem Mischen die Dispersionen stabiler. Dafür ist die attraktive Enthalpie der Wechselwirkung zwischen der geschmolzenen Polymermatrix und der Bürstenschalen der Partikel verantwortlich. Die Bürsten werden von den Polymerketten der Matrix gequollen und durchdrungen. Gleichzeitig herrscht eine intermolekulare Abstoßung der Schalenketten gequollener Bürsten untereinander [15].

Das Viskositätsverhalten kann auch über das Drehmoment der Schneckenwellen während des Mischens oder Knetens verfolgt werden (2) [14,16,17]. So lassen sich auch Einflüsse der Füllstoffe auf die Matrix erkennen: Nimmt die Viskosität wesentlich stärker mit der Zeit ab als ohne Füllstoff, so findet durch den Füllstoff ein verstärkter Polymerabbau statt. Steigt die Viskosität während des Mischens an, so kann es sich um eine chemische Reaktion handeln, in der die Matrix entweder vernetzt wird oder Partikel aufgrund ihrer reaktiven Oberflächen mit

Polymerketten der Matrix gepfropft werden und somit als physikalische Vernetzungspunkte wirken, bei der sich Polymerbürsten mit der Matrix verwirren.

3.1.3 Spinnprozesse

Zur Erzeugung von Chemiefasern (Polymerfäden) wird grundsätzlich zwischen verschiedenen Spinnverfahren, dem *Schmelz-*, *Trocken-*, *Nass-*, *Gel-*, *Dispersions-* und *Elektrospinnen* unterschieden.

Das Schmelzspinnen ist die wirtschaftlichste Methode, bei der das zu verspinnende Material in Form von Pulver oder Granulat direkt eingesetzt wird und nach dem Verspinnen keinerlei weitere Aufarbeitung von Reststoffen erforderlich ist. Außerdem enthalten die Spinnköpfe für das Schmelzspinnen, durch dessen Spinndüsen das Material nach dem Schmelzen mittels Pumpen gepresst wird, die eine größere Anzahl von Düsen pro Fläche, wodurch mehr Fadenmaterial pro Zeiteinheit gesponnen werden kann.

Das Trockenspinnen ist eine Alternative für Polymere, die sich oberhalb ihrer Schmelztemperatur zersetzen. Dazu werden hochkonzentrierte und somit hochviskose Lösungen des Materials in leichtflüchtigen Lösungsmitteln hergestellt. Beim Passieren der Düsen bilden sich Filamente, denen in einem Kanal Warmluft entgegen geblasen wird. So verdunstet das Lösungsmittel und die Filamente erstarren.

Beim Gelspinnen liegen die Polymerkonzentrationen bei ca. 80%, was höhere Abzugsgeschwindigkeiten ermöglicht und wodurch stabilere Fäden noch vor der Trocknung entstehen. Schon nach dem Passieren des Materials durch die Spinndüsen können die Fäden durch ein Heißluftgebläse getrocknet werden.

Das Nassspinnen ist ein dem Trockenspinnen verwandtes Verfahren, indem die gelartigen Filamente nach Passieren der Düsen in ein Fällbad aus einem nicht mischbaren Lösungsmittel geleitet werden und dort koagulieren.

Das Dispersionsspinnen kann auf nicht schmelzbare und unlösliche Polymere angewandt werden. Zum Spinnen werden die unlöslichen Polymere in einer Lösung aus einem Hilfspolymer dispergiert. Das zweite lösliche Polymer soll die Viskosität erhöhen. Damit ist das zu verspinnende Polymer besser dispergierbar, und die Filamente bilden nach dem Passieren der Düsen eine stabilere Fadenform. Die

Fäden stellen nun ihrerseits Verbundstoffe aus Matrix (Hilfspolymer) und Partikel (unlösliches Polymer) dar. In der Regel wird nach der Trocknung das Hilfspolymer weggebrannt, und die gesponnenen Polymerpartikel sintern zusammen. Dieses Verfahren wird auch für anorganische Fasern angewandt.

Das Elektrospinnen ist ein elektrostatischer Spinnprozess. Er ermöglicht die Herstellung von Fäden mit Durchmessern im Submikrometerbereich. Solche Fäden werden in der Medizintechnik zur Herstellung von Trägermaterialien verwendet (s. 3.2.2). Mittels eines elektrostatischen Feldes werden dünne Fäden aus einer Polymerlösung- oder -schmelze gezogen und auf einer geerdeten Gegenelektrode gesammelt.

Nach dem Passieren des Materials durch die Düsen wird es je nach Bedarf *konditioniert, gestreckt oder aviviert*, bevor der Faden auf Spinnspulen, den *Bobinen*, aufgewickelt wird.

Beim Konditionieren wird das Material mit feuchter Luft abgekühlt. Bei der Avivage werden die Filamente mit Ölen geglättet. Durch diese Behandlungsformen verbessert sich die Spulfähigkeit.

Durch das Verstrecken mittels Umlaufgaletten erreicht man ebenso eine Verbesserung der Spulfähigkeit, da die gleichmäßig ausgerichteten Makrofibrillen eine sehr hohe Dichte im Faden aufweisen und der Kristallisationsgrad im Allgemeinen erhöht wird, wodurch die Fäden weniger zusammenkleben. Des Weiteren wird wegen der anisotropen Struktur der Fibrillen, die Reißfestigkeit und die Steifigkeit in Fadenrichtung drastisch erhöht. Die bekannteste Methode ist hierbei das *Kaltverstrecken*. Es ist eine irreversible Dehnung im festen Zustand der Probe bis zum Vielfachen der ursprünglichen Ausgangslänge. Der Prozess der Kaltverstreckung findet zwischen der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur statt. Es sind einige Mechanismen vorgeschlagen worden, um die Änderung der Struktur im Material während der Kaltverstreckung zu erklären. Das am meisten anerkannte Modell wurde von Peterlin aufgestellt [18]. Aus den Ergebnissen von Röntgenbeugungs- und Transmissionselektronenmikroskopie an verstrecktem PP folgert er, dass die ursprüngliche lamellare Struktur der Lamelleneinheiten, aus dem ein Sphärolith besteht, im Bereich der Probeneinschnürung (engl.: necking) in eine mikrofibrilläre Struktur umgewandelt wird. Dabei werden in einem ersten Schritt die Sphärolithe in Richtung der Zugachse

plastisch deformiert. Sind die Lamellenblöcke senkrecht zur Zugrichtung orientiert, so wird ihr Abstand durch Dehnung der amorphen Bereiche vergrößert. Lamellenblöcke, die in Zugrichtung orientiert sind, werden komprimiert, und schräg zur Zugrichtung orientierte Lamellenblöcke orientieren sich in Zugrichtung um (Abb.6a-b).

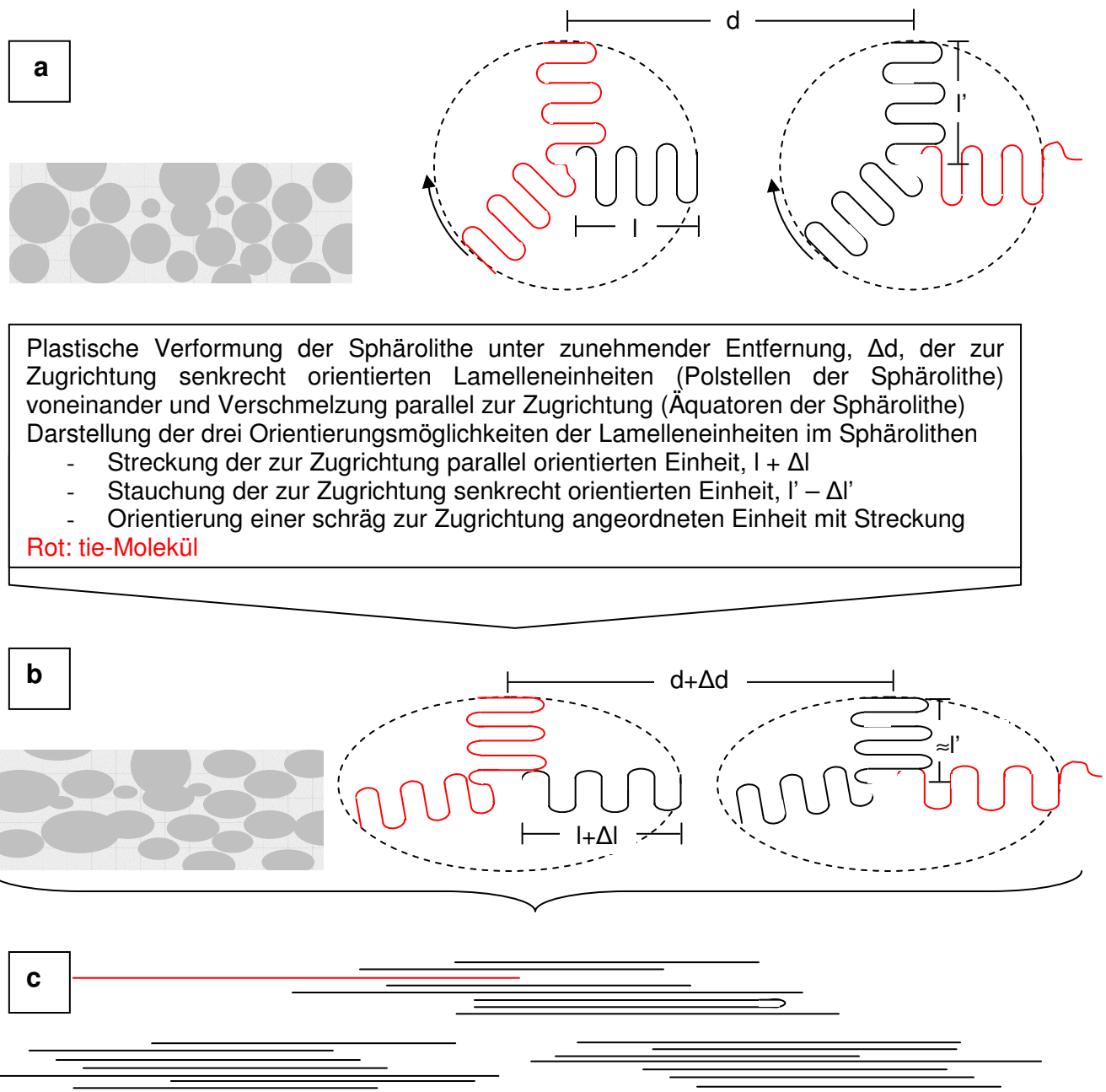


Abb.6: Umorientierung der Makromoleküle bei der Kaltverstretchung – Schematische Darstellung: die amorphen Anteile der Molekülketten sowie das Geflecht der einzelnen Lamellen sind der Übersicht wegen nicht dargestellt.

a-b) plastische Verformung der Sphärolithe

c) Ausgebildeter Ausschnitt einer Makrofibrille:

Im nächsten Schritt bildet sich eine Faserstruktur aus, während sich die Sphärolithe auflösen. Bei der Probeneinschnürung werden alle bis auf die senkrecht zur Deformationsrichtung orientierten Lamellen aufgelöst und die Makromoleküle zu Mikrofibrillen angeordnet, die über gespannte tie-Moleküle miteinander verbunden sind und bei denen vereinzelt Faltungen zu Lamellen auftreten können (Abb.8c). Solche tie-Moleküle waren bereits vorher in verschiedene Lamellenblöcke eines Sphäroliths eingebaut und verbanden die Lamellenblöcke miteinander. So waren sogar zum Teil die Sphärolithe miteinander verwachsen. Die nun entstandenen alternierend angeordneten und über tie-Moleküle miteinander verbundenen Mikrofibrillen bilden die Makrofibrillen. Charakteristisch für die fibrilläre Struktur sind die höhere Orientierung der Makromoleküle und der Kristallite sowie eine veränderte Langperiode. Nach der Auflösung der Lamellenblöcke zu Makrofibrillen beginnt in einer kurzen Übergangsphase das Fließen durch eine Gleitbewegung, dem sich der Bruch anschließt.

Das neuere *Modell des spannungsaktivierten Phasenübergangs*, **SAPT** (engl.: **Stress Activated Phase Transition**) postuliert ein Schmelzen der Sphärolithe durch die lokale Deformationsenergie, der eine Rekristallisation zu Fibrillen folgt [19]. Spätere Untersuchungen bestätigen dies für teilkristalline Polymere [20].

Gegenüber der Kaltverstreckung erfolgt bei der Heißverstreckung aufgrund der hohen Temperatur eine beschleunigte Ausrichtung der Lamellen. Bei der Heißverstreckung ist die Temperatur maßgeblich für das Schmelzen der Sphärolithe und nicht die lokale Dehnungsenergie verantwortlich. Bei der Heiß- und bei der Online-Verstreckung, die durch eine Beschleunigung der Abwickelgeschwindigkeit erreicht wird, bilden sich ebenfalls Makrofibrillen, die aus miteinander durch tie-Molekülen verbundenen Mikrofibrillen sind. Bei der Erkaltung relaxieren die Molekülketten in den Mikrofibrillen und falten sich. Daher bestehen diese Fibrillen überwiegend aus gefalteten Lamellen.

Die Geschwindigkeit, mit der der Faden aus der Düse kommt, ist wesentlich kleiner als die Abzugsgeschwindigkeit. Bei zu großen Abzugsgeschwindigkeiten reißt der Faden ab. Zu einem Fadenriss kommt es aber auch, wenn das *Abwicklungsverhältnis*, **DDR** (engl.: **Draw Down Ratio**), der Quotient aus Abzugsgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit, mit der die Schmelze die Spindüse passiert, zu groß ist. Bei einem bestimmten DDR, der *kritischen DDR*, tritt eine

Oszillation im Faden ein. Es handelt sich um kinetische Wellen, die sich verstärken und zum Abriss des Fadens führen. Dieses Phänomen wurde bereits Anfang der Sechzigerjahre erkannt, jedoch die Ursachen bis heute nicht tiefgründig verstanden [21]. Beim Spinnen entstehen stets kleine Inhomogenitäten, wodurch der Faden geringfügig verjüngt wird. Je höher der viskose Anteil des viskoelastischen Stoffs ist, desto größer ist diese Gefahr. An den verjüngten Stellen tritt eine größere Spannung auf. Aus diesen Bereichen fließt dann bei Überschreiten des kritischen Abwickelverhältnisses Material in die dickeren Bereiche ab, und es kommt unweigerlich zum Riss. Daher ist die **Deborah-Zahl, De** , eine wichtige technische Kenngröße. Für $De > 1$ liegt elastisches Verhalten und für $De < 1$ viskoses Verhalten vor. Es wurde nach einer Erklärung gesucht, warum und wann sich ab einem bestimmten Verhältnis eine Oszillation im Faden aufbaut und warum diese auch bei Überschreiten des Verhältnisses aufrechterhalten bleibt [22]. Dazu wurde dieses Phänomen an viskoelastischen Fluiden und Newtonschen Fluiden untersucht und die Unterschiede durch ein umgewandeltes Maxwell-Modell miteinander verglichen. Im Gegensatz zu Newtonschen Fluiden verzögert bei viskoelastischen Fluiden der viskose Anteil zunächst die Spannungsantwort des Systems, was die Spannung in abgeschwächter Form überträgt und das System stabilisiert.

Im Allgemeinen gilt es, die DDR und die Geschwindigkeit im Ganzen sowie die Temperatur und die mittlere Molmasse des eingesetzten Polymers so aufeinander abzustimmen, dass einerseits durch zu hohe Relaxationszeiten im Material elastische Turbulenzen, die zum Schmelzbruch führen, und andererseits ein Absacken der Oberflächenspannung aufgrund zu geringer Viskosität vermieden wird.

Die Bildung von Makrofibrillen, die anisotrop entlang des Fadens ausgerichtet sind, ist auch bei PHB von entscheidender Bedeutung. Durch das *Hochgeschwindigkeitsschmelzspinnen* treten sehr hohe Spannungen auf, die eine Umwandlung der orthorombischen α -Modifikation in die hexagonale β -Modifikation verursachen [23]. Mit dieser Umwandlung geht auch die Bildung von Fibrillen aus den Sphärolithen vor dem Spinnen hervor. Bei genügend hohen DDR von 6.5 und grundsätzlich sehr hohen Aufwickelgeschwindigkeiten von bis zu $3\,500\text{ m min}^{-1}$ werden Fäden erhalten, die eine Reißspannung von $\sigma_{\max} = 330\text{ MPa}$, Young –Modul von $E = 7.7\text{ GPa}$ und Reißdehnungen von bis zu $\epsilon_{\max} = 0.37$ aufweisen. Bei einer DDR von 4.0 werden bereits wieder Sphärolithe erhalten.

Lässt man Verstreckungsprozesse außer Acht, so hängt die Fadendicke ferner vom Durchsatz, $D / \text{g min}^{-1}$, der Abrollgeschwindigkeit, $v / \text{m min}^{-1}$ und weiterer Faktoren des Spinnprozesses ab, die abschließend diskutiert werden. Die Feinheit, T / dtex , (der *Titer*) eines Fadens errechnet sich nach Gleichung 8. 1 dtex sind 1 g Faden auf 10 000 m. Die Fadendicke errechnet sich dann mit Hilfe des Titers, T , und der Dichte des Polymeren, ρ , nach Gleichungen 9.

$$T = \frac{D}{v} \cdot 10^4 \quad (8)$$

$$d = 2 \sqrt{\frac{T}{\pi \rho}} \quad (9)$$

Im Idealfall entspricht der errechnete Durchmesser d dem tatsächlichen Fadendurchmesser, d_F .

Auch ohne eine sich direkt an das Spinnen anschließende Verstreckung, kann es zu kleineren Durchmessern ($d_F < d$) durch nachträgliche Verjüngung des Fadens kommen, die durch eine kinetisch verzögerte Kristallisation nach dem Aufwickeln hervorgerufen wird. Andererseits kommt es nach dem Passieren der Düse aufgrund des elastischen Anteils der viskoelastischen Polymerschmelze zu einer Aufweitung des Fadens (*Memory-Effekt*). Da die Aufwickelgeschwindigkeit aber deutlich größer ist als die Fließgeschwindigkeit des Material, welches pro Zeiteinheit durch die Düse gelangt, also der Quotient aus D und v sehr klein ist, macht sich dieser Effekt nicht bemerkbar.

3.1.4 Mechanische Eigenschaften und Messmethoden

3.1.4.1 Zug-Dehnungsverhalten

Charakterisiert werden Verbundstoffe als auch Blends durch mechanische Messungen. Entsprechend der Beträge der gemessenen mechanischen Größen werden sie in Werkstoffklassen eingeteilt. In der Literatur sowie im Sprachgebrauch herrschen viele Verwechslungen bzw. werden die Begriffe nicht mehr eindeutig im

ursprünglichen Sinn angewandt. Daher wird sich im Folgenden ausschließlich der korrekten Definition und nicht der konventionellen bedient.

Polymere sind *viskoelastische Stoffe*. Sie gleichen in ihrem mechanischen Verhalten sowohl den „elastischen“ (oder besser: duktilen) Metallen, als auch den viskosen Flüssigkeiten. Daher ist es für diese Stoffklasse nicht nur die Kraft von Bedeutung, die auf einen Prüfkörper einwirkt, sondern auch die Zeit, mit der die Kraft zu oder abnimmt bzw. die zeitliche Änderung anderer Größen aufgrund der angelegten Kraft.

Bei der Messung der Zugfestigkeit wird ein Prüfkörper mit konstanter Geschwindigkeit mehr und mehr durch eine Zugkraft belastet. Diese zu einer Zeit t gemessene Kraft wird gegen die zu dieser Zeit t gemessene Dehnung aufgetragen. Dabei wird häufig die Zugkraft F in eine Spannung σ umgerechnet (10), die allerdings oberhalb der Fließgrenze kleiner ist als die reale Spannung σ_0 . Der Fehler der *nominellen Spannung* σ beruht darauf, dass nach der Umrechnung nicht die Einschnürung des Prüfkörpers oberhalb der Fließgrenze unter Verkleinerung der Querschnittsfläche A zu A_0 berücksichtigt wird.

$$\sigma = \frac{F}{A} \geq \frac{F}{A_0} = \sigma_0 \quad (10)$$

Bezüglich des Zug-Dehnungs- und des Bruchverhaltens wird zwischen vier Typen unterschieden. Abbildung 7 zeigt Messkurven der vier Typen, wie sie durch Zug-Dehnungs-Messungen erhalten werden. Aus einem solchen Zug-Dehnungsdiagramm können der *Elastizitätsmodul (Young Modul)*, E , die *Fließgrenze (Yield Punkt)*, Y , und die *maximale Zugkraft* F_{max} oder *Reißspannung*, σ_{max} , bzw. die *Reißdehnung*, ϵ_{max} , bei der der Prüfkörper versagt, entnommen werden. Es werden dabei folgende Bereiche unterschieden:

Im linearen Bereich verhält sich die Probe elastisch und gehorcht dem *Hookeschen Gesetz* (11). In diesem Bereich ist die Probe reversibel dehnbar. Bei Erreichen der *Streckgrenze*, R_P , wird das Material nicht mehr ausschließlich elastisch verformt, und bei einer Relaxation wird sich die Probe nicht mehr vollständig zusammenziehen. Diese Art von Verformung ist als *Hysterese* bekannt. Ihr wichtigster Mechanismus ist das durch die Zugspannung hervorgerufene Abgleiten von Polymerketten auf kristallographischen Ebenen, den so genannten *Gleitebenen*,

längs ausgezeichneter Richtungen (Gleitrichtungen). Da R_P nicht exakt bestimmbar ist, wird die *technische Streckgrenze*, $R_{P0,2}$, bei einer durch die Hysterese bedingten bleibenden Dehnung von $\varepsilon = 0.2\%$ definiert (Abb.8). Wird zum Beispiel ein Stoff bis zu dieser Grenze gedehnt, verläuft die Relaxationskurve bei Wegnahme der Zugkraft wie die gestrichelte in Abbildung 10 parallel zum linearen („elastischen“) Bereich der Zugkurve. Ab der Streckgrenze beginnt das Material sich plastisch zu verformen, also zu fließen. Als Resultat nimmt die Spannung bei steigender Dehnung immer weniger zu, bis die Kurve schließlich ein Maximum, die *Fließgrenze (Yield Point)*, Y , erreicht. Ab dieser Grenze verformt sich die Probe ausschließlich.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (11)$$

Stoffe sind *steif*, wenn sie sich bei einer relativ großen einwirkenden Kraft kaum verformen, also sich je nach mechanischer Beanspruchung biegen, verdrehen oder dehnen bzw. stauchen. Solche Materialien haben große Schub-, Torsions- oder Young- bzw. Kompressionsmoduln. Im anderen Fall spricht man von *flexiblen* Stoffen. Oft wird steif falscher Weise mit hart und dem entsprechend flexibel mit weich verwechselt.

Versagt das Material bei Zugexperimenten noch vor seiner Fließgrenze, wird es als *spröde* definiert. *Feste* Stoffe, die wiederum häufig mit steifen Stoffen verwechselt werden, sind mindestens bis zu ihrer Fließgrenze dehnbar. Dann versagt auch hier das Material. *Duktile* Stoffe sind gut verformbar und behalten die neu gegebene Form auch bei. Sie weisen daher nach der Fließgrenze einen Dehnungsbereich auf, bei der sich die Spannung im Material nicht nennenswert erhöht und reißen bei höheren Dehnungen. Häufig wird Duktilität mit Zähigkeit verwechselt.

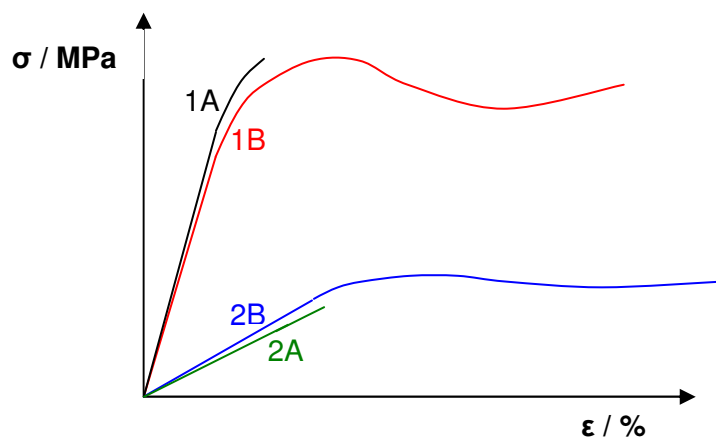


Abb.7 : Vier Zug-Dehnungstypen:

1A:	steif	spröde
1B:	steif	duktil
2A:	flexibel	spröde
2B:	flexibel	duktil

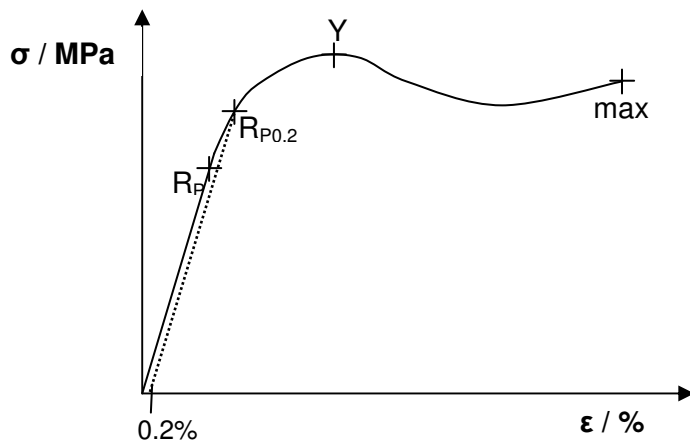


Abb.8: Zug-Dehnungsdiagramm mit
 Streckgrenze R_P
 Technische Streckgrenze $R_{P0,2}$
 Fließgrenze Y
 Bruch max

Versagt das Material bei Zugexperimenten noch vor seiner Fließgrenze, wird es als *spröde* definiert. *Feste* Stoffe, die wiederum häufig mit steifen Stoffen verwechselt werden, sind mindestens bis zu ihrer Fließgrenze dehnbar. Dann versagt auch hier das Material. *Duktile* Stoffe sind gut verformbar und behalten die neu gegebene Form auch bei. Sie weisen daher nach der Fließgrenze einen Dehnungsbereich auf, bei der sich die Spannung im Material nicht nennenswert erhöht und reißen bei höheren Dehnungen. Häufig wird Duktilität mit Zähigkeit verwechselt.

Stoffe ohne Fließgrenze, bei denen der Anstieg der Zugspannung direkt in ein Plateau übergeht, haben keinen linearen Hooke'schen Dehnungsbereich und ihre Moduln sind schwer ermittelbar. Solche *elastischen* Stoffe sind bei geringer Krafteinwirkung sehr dehnbar.

Durch Integration der Spannungs-Dehnungs-Kurve ist die bis zum Bruch gesamte absorbierte Energie ermittelbar.

So wie das elastische und viskose Verhalten von Polymeren hintereinander in den Zug-Dehnungsprofilen zu beobachten ist, ist es parallel durch die Größen σ und ϵ in Relaxations- und Kriechexperimenten zu beobachten.

Beim *Kriechexperiment* wird das Material über eine Zeit hinweg mit einer bestimmten Kraft auf Zug, Torsion oder Biegung belastet. Das Material reagiert darauf mit einer Dehnung, Verdrehung oder Biegung. Elastische Materialien, wie Metalle, reagieren sofort. Bleibt die angelegte verformende Kraft und somit die Spannung im Material über eine Zeit hinweg konstant, so bleibt auch die Dehnung konstant. Viskose Materialien wie Flüssigkeiten hingegen dehnen sich bei konstanter Krafteinwirkung kontinuierlich aus. Bei viskoelastischen Materialien ist diese Reaktion

verzögert; das Material dehnt sich allmählich auf einen bestimmten Wert ε aus – es kriecht. Dieses Verhalten wird von Flüssigkeiten erwartet (Abb.9).

Beim *Relaxationsexperiment* wird das Material über eine Zeit hinweg um einen bestimmten Betrag ε gedehnt, verdreht oder gebogen. Bei viskoelastischen Materialien ist diese Reaktion auch hier verzögert; die Spannung und somit die Rückstellkraft nimmt im Material langsam ab – es entspannt sich (engl.: to relax = entspannen) (Abb.10).

Ferner gibt es noch eine dritte Methode, bei der die Belastung des Prüfkörpers über einen Zeitraum linear zunimmt. Bei dieser *konstanten Spannungsrate* reagiert ein elastischer Stoff auch mit einer entsprechend der Spannung kontinuierlichen Zunahme von ε . Die Werte viskoelastischer Stoffe nehmen mit zunehmender Belastung (also zunehmender Messzeit) immer mehr zu (Abb.11).

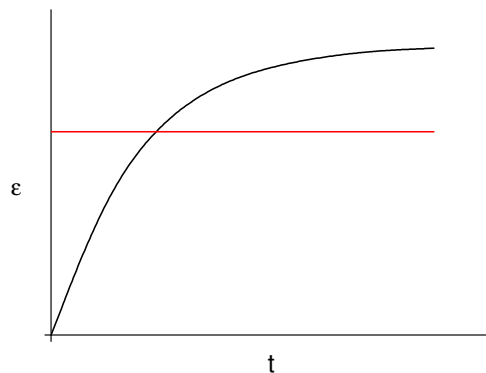


Abb.9: Dehnungsverhalten im Kriechexperiment
rote Kurve: elastischer Feststoff
schwarze Kurve: viskoelastischer Feststoff

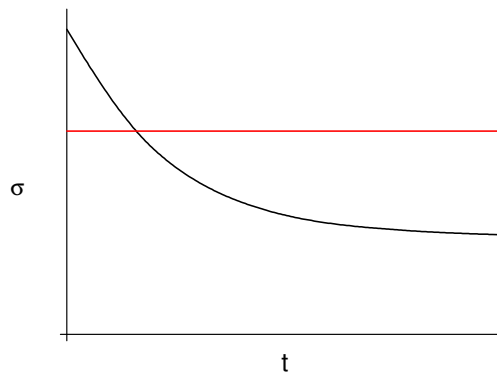


Abb.10: Spannungsverhalten im Relaxationsexperiment
rote Kurve: elastischer Feststoff
schwarze Kurve: viskoelastischer Feststoff

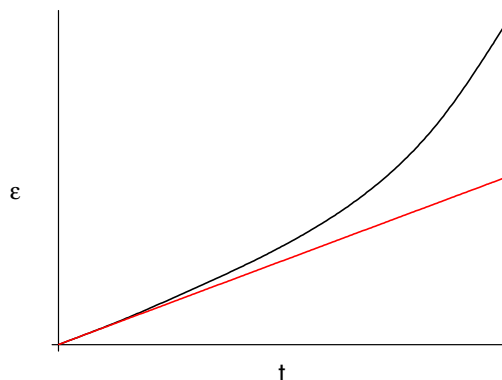


Abb.11: Dehnungsverhalten bei konstanter Spannungsrate
rote Kurve: elastischer Feststoff
schwarze Kurve: viskoelastischer Feststoff

Für die mathematische Beschreibung dieser Experimente werden Modelle herangezogen. Sie bestehen im Wesentlichen aus zwei verschiedenen Bauteilen: der mit einer Flüssigkeit gefüllte Dämpfer für den viskosen Anteil und der Feder für den elastischen Anteil im viskoelastischen Feststoff.

Das *Modell von Kevin und Voigt* (Abb.12a) ist eine Parallelschaltung von Dämpfer und Feder. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung 11 und 12 die Bewegungsgleichung 13. Die Auflösung dieser Differentialgleichung bezüglich der Dehnung liefert Gleichung 14. Sie steht qualitativ im Einklang mit dem Kriechexperiment, versagt aber bei der Anwendung auf das Relaxationsexperiment.

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (12)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} \quad (13)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \frac{\sigma}{\eta} t \quad \text{für } \sigma = \text{konst.} \quad \sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-E \frac{t}{\eta}\right) \quad \text{für } \varepsilon = \text{konst.} \quad (14)$$

Das *Modell von Maxwell* (Abb.12b) ist eine Reihenschaltung von Dämpfer und Feder. Daraus ergibt sich die Bewegungsgleichung 15. Die Auflösung dieser Differentialgleichung bezüglich der Spannung liefert Gleichung 16. Sie steht qualitativ im Einklang mit dem Relaxationsexperiment, versagt aber bei Anwendung auf das Kriechexperiment.

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} - E \frac{\varepsilon}{\eta} \quad (15)$$

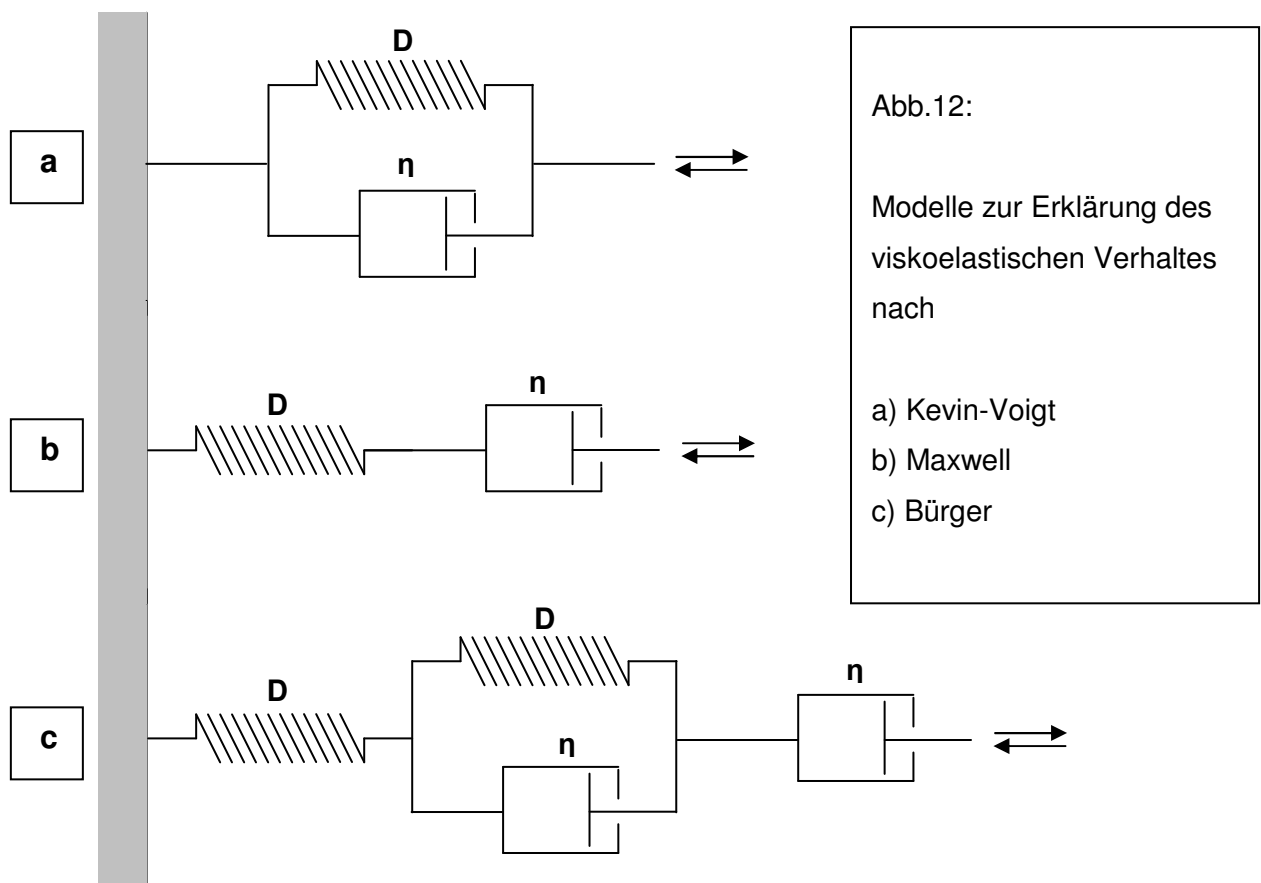
$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right) \right] \quad \text{für } \sigma = \text{konst.} \quad \sigma = E\varepsilon_0 = \text{konst.} \quad \text{für } \varepsilon = \text{konst.} \quad (16)$$

Das *Modell von Bürger* (Abb.12c) stellt eine Vereinigung beider bisher beschriebener Modelle dar und ist neben dem außerdem noch bekannten Linearen Standardfestkörper wohl das bedeutendste weiterentwickelte Modell. Es besteht aus einem Parallelschaltungselement, welches in Reihe mit einem weiteren Dämpfer und einer weiteren Feder verbunden ist.

Das *Modell von Biot* (Abb.12d) besteht aus einem Hooke-Element und beliebig vielen Maxwell-Elementen, die parallel zueinander angeordnet sind. Das Vorgängermodell von Wiechert hat nur eine begrenzte Anzahl N parallel angeordneter Maxwell-Elemente. Die Maxwell-Elemente unterscheiden sich durch verschiedene Federkonstanten und Viskositäten voneinander. Nach Gleichung 17 wird durch Rechenverfahren an Computern der Relaxationsmodul berechnet [24].

$$G_R(t) = G_1 + \sum_i^N S_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (17)$$

$G_R(t)$	Relaxationsmodul
G_1	Federkonstante des Hooke-Elements
S_i	Federkonstanten der Maxwell-Elemente
t	Zeit
τ_i	Relaxationszeit



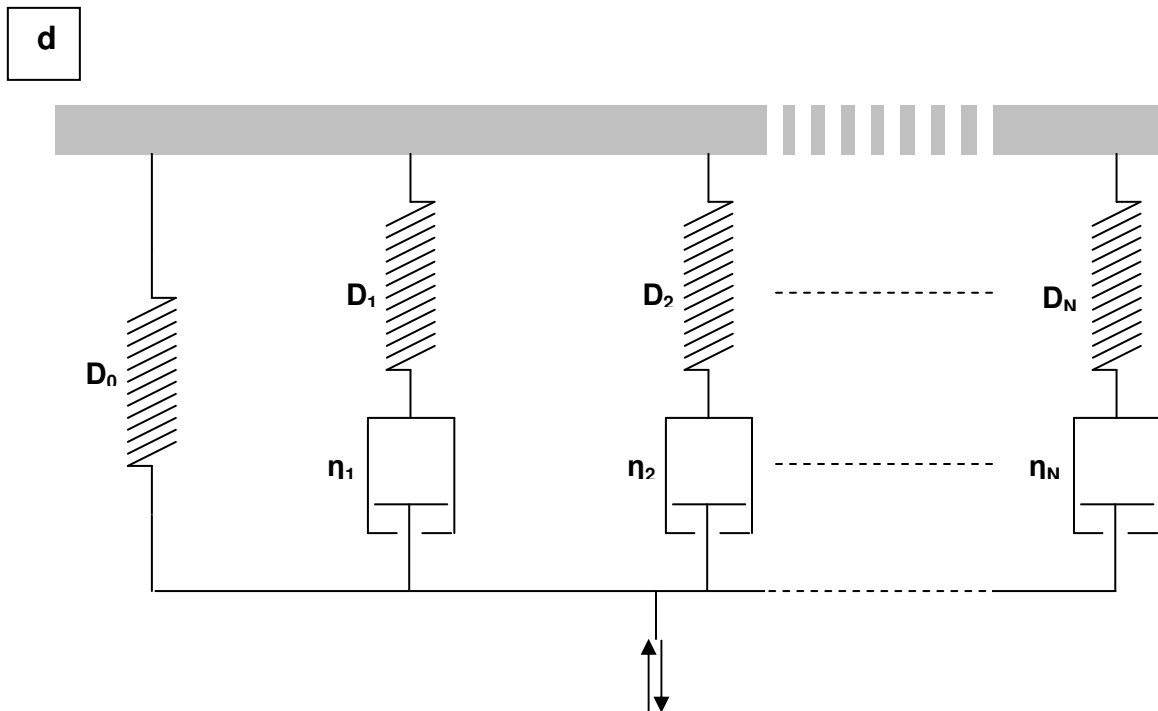


Abb.12d: Modell zur Erklärung des viskoelastischen Verhaltes nach Biot

Durch mehrfaches Wiederholen eines Kriechexperimentes z.B. kann man irreversible Änderungen verfolgen, da sich die Kriechkurve oft im zweiten Versuchsdurchgang entsprechend ändert. Nach zahlreichen Versuchen kann es zur Materialermüdung kommen, und der Prüfkörper versagt. Ferner kommt es bei genügend großer Verformungskraft zur Hysterese, was zu einem schnelleren Anstieg der Dehnungskurve und auch zu größeren Dehnungen nach längerer Zeit führt. Andererseits werden bei Zug, Biegung oder Torsion die Molekülketten gestreckt, worauf vor allem oberhalb der Glasübergangstemperatur eine Nachkristallisation stattfinden kann. Aufgrund eines höheren Kristallisationsgrads ist der Prüfkörper nun steifer, und die nächste Dehnungskurve ist im Verhältnis zur Vorgängerkurve abgeflacht.

Werden Polymere schlagartig belastet, ist ihr Verhalten als viskoelastische Materialien im Gegensatz zu rein elastischen oder viskosen ein ganz anderes. Sie verhalten sie sich dann steifer und spröder. Polymere, die sich auch unter schnell eintretender Krafteinwirkung hinsichtlich ihrer Festigkeit und Duktilität ähnlich verhalten, wie bei langsam steigender Krafteinwirkung, werden als *zäh* definiert. Die bekannteste Methode ist die Ermittlung der *Schlagzähigkeit*, bei der auf einen

eingespannten Prüfkörper ein Hammer schlägt. Um störende Faktoren, wie kleine lokale Änderungen im Material oder störende Kraftverteilung durch das Einspannen des Prüfkörpers, zu umgehen, werden sie gekerbt. Alle anderen störenden Faktoren sind nun vernachlässigbar, da die Kerbe den Prüfkörper so schwächt, dass garantiert an dieser Stelle der Bruch erfolgt. In den USA wird die *Kerbschlagzähigkeit* als die zum Bruch erforderliche Energie pro Breite der Kerbe (kJ m^{-1}) und meist in angelsächsischen Einheiten ($1 \text{ kJ m}^{-1} = 18.7 \text{ ft lbf in}^{-1}$) angegeben. In der nicht-amerikanischen Literatur wird die Bruchenergie auf die Breite der Kerbe und auf die Dicke des Prüfkörpers bezogen (kJ m^{-2}) [6]. Dadurch ist es möglich, auch bei verschieden dimensionierten Prüfkörpern Einflüsse der unterschiedlichen Anteile an Brucheinleitungs- und Bruchfortpflanzungsenergien auszuschließen.

3.1.4.2 Dynamisch Mechanische Thermoanalyse

Die **Dynamisch Mechanische Thermoanalyse, DMTA**, ermöglicht die getrennte Beobachtung des viskosen und des elastischen Verhaltens eines viskoelastischen Feststoffs innerhalb einer Messdurchführung. Der Prüfkörper wird je nach Steifigkeit (Duroplast, Thermoplast oder Gel) und Form (Faser, Film oder Barren) in regelmäßigen Zeitintervallen auf Zug, Druck, Torsion oder Biegung belastet. Dabei wird kontinuierlich die Temperatur erhöht. Die gemessenen *komplexen Moduln*, der *Verlust-* und *Speichermodul*, sind abhängig von der Temperatur und der Frequenz, mit der die Probe belastet wird. Ihr Größenverhältnis gibt an wie sich der Anteil des elastischen Verhaltens im Verhältnis zum viskosen Verhalten ändert. Dieses Verhältnis ist gewöhnlich als $\tan \delta$ dargestellt (18).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (18)$$

hier am Beispiel des *Schubmoduls*, G :

G'' Verlustmodul (steht für das viskose Verhalten)

G' Speichermodul (steht für das elastische Verhalten)

Was im Folgenden am Beispiel des Schubmoduls erläutert ist, gilt auch für alle anderen Moduln. Mathematisch ist der Zusammenhang zwischen dem Schubmodul und seiner komplexen Moduln durch Gleichung 19 wiedergegeben. Sie ergibt sich

aufgrund der Tatsache, dass ein viskoelastischer Körper auf eine Belastung durch Verformung verzögert reagiert, wie dies bereits an den Relaxations- und Kriechexperimenten erläutert worden ist. Analog zur Cox-Merz-Regel wird dabei vorausgesetzt, dass $G^* = G$ gilt (s. 3.1.2 (4)), und eine Umwandlung der E-Funktion erfolgt nach der Formel von Euler. Bei einer dynamischen sinusförmigen Belastung durch eine Biegekraft entsteht eine entsprechend große Biegespannung im Material. Die Biegung des Körpers hinkt der Spannung hinterher. Die Verformungskurve ist also zur Spannungskurve um ein Zeitintervall Δt verschoben. Entsprechend ist die Spannungskurve zur Verformungskurve um ein Zeitintervall $\Delta t'$ verschoben, wenn die Spannungsreaktion bei frequenzieller Verformung betrachtet wird (Abb.13).

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = G \approx G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\Delta t} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \Delta t + i \sin \Delta t) \quad (19)$$

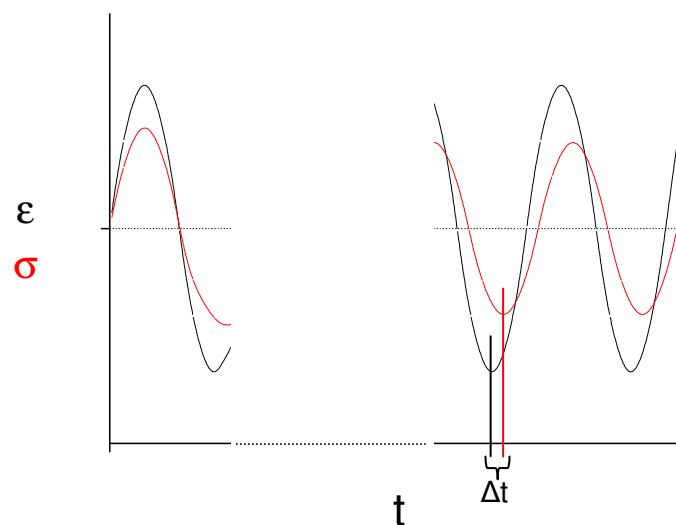


Abb.13: ε und σ als Funktion bei mechanischer dynamischer Beanspruchung: Anfangs schwingen beide in Phase. Anfangs nehmen die Maxima von σ geringfügig ab (s. Relaxation) und verschieben sich, bis sich schließlich ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt hat und σ zu ε um einen konstanten Betrag phasenverschoben ist.

Beim Glasübergang nimmt der Verlustmodul ein Maximum an. Mit der DMTA ist im Gegensatz zur *Differentiellen Wärmekalorimetrie*, **DSC**, (**D**ifferential **S**canning **C**alorimetry) eine exakte Bestimmung der *Glasübergangstemperatur*, T_G , möglich. An der Stelle der Glasübergangstemperatur weist die $\tan\delta$ -Kurve ein Maximum auf.

Dieses Maximum verschiebt sich bei schnellerer mechanischer Beanspruchung des Materials bzw. bei höheren Messfrequenzen zu höheren Temperaturen. Da viskoelastische Stoffe verzögert zu fließen beginnen, fällt diese Verzögerung bei höheren Frequenzen stärker ins Gewicht, da das Material immer weniger auf die schnellere und kürzer andauernde Belastung durch Fließen reagieren kann. Diese Verzögerung geht mit einem Abfallen des Speichermoduls und einem verspäteten Anstieg des Verlustmoduls und damit mit einem zu höheren Temperaturen verschobenen Maximum der $\tan\delta$ -Kurve bzw. einem Anstieg der Glasübergangstemperatur einher. Dieses Phänomen wurde erstmals von William, Landel und Ferry entdeckt und mathematisch durch die **William-Landel-Ferry-Gleichung**, **WLF**, beschrieben (20) [25]. Die Materialkonstanten C_1 und C_2 sind Kallibrierungskonstanten und graphisch bei der Auftragung von $\ln(a_T)$ gegen die reziproke Temperatur ermittelbar. Ein anderer Ansatz ist die Ableitung der *Arrhenius-Gleichung* (22) durch Integration der *Gleichung nach Van't Hoff* (21) [26]. Der Steigung der Geraden, $\ln a_T(T^{-1})$, entspricht die *Aktivierungsenergie für den viskosen Fluss* [27,28].

$$\ln a_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2 + (T-T_0)} \quad (20)$$

$$\text{mit } C_1 = \frac{B}{2.303 f_0} ; \quad C_2 = \frac{f_0}{\alpha_T} \quad \text{und} \quad \alpha_T = \frac{B}{2.303 C_1 C_2}$$

$$\frac{d \ln \nu}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (21)$$

$$\ln \frac{\nu}{\nu_0} = \ln a_T = \int_{T_0}^T \frac{E}{RT^2} dT = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (22)$$

$\dot{\varepsilon}_i$	Dehnungsrate (bei Referenz: $i = 0$)
a_T	Verschiebungsfaktor
T_i	Glasübergangstemperatur (bei Referenz: $i = 0$)
R	universelle Gaskonstante
E	Aktivierungsenergie

Oberhalb der *Glasübergangstemperatur*, T_G , werden die Polymerketten der amorphen Bereiche im Material beweglich. Sie nehmen immer leichter verschiedene Konformationen ein. Daher wird das Material duktiler. Bei einer idealen Polymermischung, bei denen zwischen den Bausteinen der verschiedenen Polymere die gleichen Wechselwirkungen herrschen wie zwischen den Bausteinen des selben Polymeren, existiert nur eine Glasübergangstemperatur, die sich nun bezüglich der Komponentenanteile nach Fox (23) oder Couchman (24) berechnet [29,30-32]. Die Glasübergangstemperaturen von Polymermischungen mit Mischungsverhältnissen bezüglich der Stoffmenge von 1:1 sind gleich der, der streng alternierenden Copolymere. Bei Füllstoffen in einer Matrix sind Glasübergangstemperaturen der Matrix und der Füllstoffe oder sogar ihrer einzelnen Komponenten, aus denen sie aufgebaut sind, nebeneinander zu beobachten. Die Temperatur, an der das Material duktil wird, wird *Sprödigkeitstemperatur*, T_S , genannt und liegt meist oberhalb der Glasübergangstemperatur des Füllstoffs. Sie wird vom Zusammenwirken der Glasübergangstemperaturen von Matrix und Füllstoff und Dissipationsprozesse bei mechanischer Belastung, die wiederum vom Zusammenwirken der Komponenten abhängig sind, bestimmt. Bei kautschukähnlichen Füllstoffen liegt die Sprödigkeitstemperatur ca. 10 K oberhalb der Glasübergangstemperatur der elastischen Partikel [33].

$$\frac{1}{T_G} = \frac{w_1}{T_{G1}} + \frac{w_2}{T_{G2}} \quad (23)$$

$$\ln T_G = w_1 \ln T_{G1} + w_2 \ln T_{G2} \quad (24)$$

w_i Masseanteil der Komponente i

T_G Glasübergangstemperatur

3.1.4.3 Härtebestimmungen

Als *Härte* eines Stoffes wird der mechanische Widerstand gegen das Eindringen eines anderen Stoffes, wie zum Beispiel einer Metallkugel oder eines Daiamantenkegels, bezeichnet. Sie ist in erster Linie eine Eigenschaft der

Materialoberfläche und von einer Reihe anderer mechanischer Größen, wie den Moduln, obere Streckspannung, Spannungsverhärtung usw. abhängig. Oberflächen, die sich leicht ritzen lassen, werden als *weich* bezeichnet. Die Härtebestimmung kann durch *Schwingungsmethoden*, *Eindruckprüfungen* oder *Ritzende Härteprüfungen* erfolgen. Zu letzteren zählen der *Durotest am Härteprüfstab*, die *Schmissbestimmung nach Österle* und die *Ritzhärte nach Clemen*. Sie finden bei relativ harten Materialien, wie Blechen, Silikatgläsern und Mineralien, Anwendung. Die Härten solcher Materialien werden nach *Mohs* skaliert. Der harte Diamant hat eine Härte von 10 Mohs. Die Bestimmung der Pendelhärte ist die bekannteste Schwingungsmethode. Sie wird am häufigsten in der Lackindustrie zur Härtebestimmung von Lackbeschichtungen angewendet. Die bekanntesten Härteskalen sind die nach *König* und nach *Persoz*.

Den größten Anwendungsbereich stellen die Eindruckprüfungen, die an elastischen, plastischen und spröden Materialien vorgenommen werden können (Tab.1).

<u>Methode</u>	<u>Material / Werkstoff</u>
Brinell	Holz, sowie weiche bis mittelharte Metalle
Knoop	metallische Werkstoffe und spröde Materialien (Keramiken, Sinterwerkstoffe)
Martens	metallische Werkstoffe und Kunststoffe
Rockwell	für spezielle Einsatzbereiche; für elastische Materialien ungeeignet
Shore	Elastomere und Kunststoffe
Vickers	gleichmäßig aufgebaute Werkstoffe

Tab.1: Eindruckprüfungen zur Härtebestimmung
für bestimmte Materialien / Werkstoffe

Bei der *Methode nach Brinell* wird eine Hartmetallkugel in die Oberfläche des Prüfkörpers gedrückt und anschließend die Eindringtiefe gemessen. Bei der *Methode nach Rockwell* wird die Eindringtiefe, h_B , bei einer festgelegten Prüfkraft, F_0 , zu Beginn gemessen. Nach einer Belastung des Prüfkörpers mit einer größeren Kraft, F_{max} , wird die Eindringtiefe, h_E , bei der verbleibenden Kraft, F_0 , wiederholt gemessen. Aus der Differenz beider Eindringtiefen, $\Delta h = h_E - h_B$, errechnet sich die Härte nach Rockwell. Somit ist auch eine Unterscheidung des elastischen vom viskosen Verformungsanteil möglich. Die nach der Belastung nach unendlich langer Zeit

zurückbleibende Verformung ist der irreversible Verformungsanteil, bei dem Verformungsenergie als Wärme dissipiert wird. Eindringkörper ist ein kegelförmiger Diamant mit einem Öffnungswinkel von 120° .

Bei der *Methode nach Shore* ist neben der Härte auch die Stoßelastizität ermittelbar. Gemessen wird sie als Rückprall einer Stahlkugel (*Skleroskop*) nach dem Aufprall auf den Prüfkörper. *Durometer* werden für Elastomere und weiche Kunststoffe verwendet. Mehr oder weniger spitze Kegelstümpfe mit mehr oder weniger starken geeichten Federn prallen auf den Prüfkörper. Gemessen wird die Eindringtiefe unter Berücksichtigung der Verformungskraft, die vor dem Eindringen des Kegelstumpfs für die Kompression der Feder aufgebracht werden musste.

Die *Methode nach Vickers* ist der nach Brinell sehr ähnlich. Der Eindringkörper ist eine quadratische Diamantenpyramide mit einem Öffnungswinkel von 136° .

Die *Methode nach Martens* (vor 2003 auch *instrumentalisierter Eindringversuch / Messung der Universalhärte* genannt) ist eine vollständig instrumentalisierte und daher die schnellste Methode zur Härtemessung. Wie bei der Methode nach Rockwell ist auch hier eine Unterscheidung des elastischen Verformungsanteils vom viskosen Verformungsanteil möglich. Zum Eindringmodul ist darüber hinaus auch das Eindringkriechen zu verfolgen, da im Gegensatz zur Methode nach Rockwell die Probe zwischenzeitlich nicht mit einer konstanten Kraft F_1 belastet wird, sondern die Eindringtiefe $h(t)$ während eines Kraftanstiegs $F(t)$ von F_0 bis F_{\max} gemessen wird. Als Eindringkörper können die Vickerspyramide (s. Methode nach Vickers), Hartmetallkugeln (s. Methode nach Brinell) und andere verwendet werden.

Die *Martens-Härte*, *HM*, (ehemals *Universalhärte*, *HU*), errechnet sich nach Gleichung 25 aus der Eindringkraft, F , pro Eindringfläche, ΔA . Im Folgenden wird das Eindringen einer Vickerspyramide beschrieben, die bei den beschriebenen Untersuchungen verwendet worden ist (s. 4.3.3): Die durch das Eindringen bedingte Kontaktflächenvergrößerung zwischen einer Pyramide und einem Prüfkörper, ΔA , wird durch die Gleichungen 25 bis 27 und Abbildung 14 beschrieben. Mit dem Öffnungswinkel einer Vickerspyramide von $\alpha = 136^\circ$ wird der Faktor 26.43 in Gleichung 27 erhalten:

$$HM = \frac{F}{\Delta A} \quad \text{mit} \quad \Delta A = 2ab \quad (25)$$

$$a = 2h \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad \text{und} \quad b = h \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{-1} \quad (26)$$

$$\Delta A = 4 \frac{\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)} h^2 = 26.43 h^2 \quad (27)$$

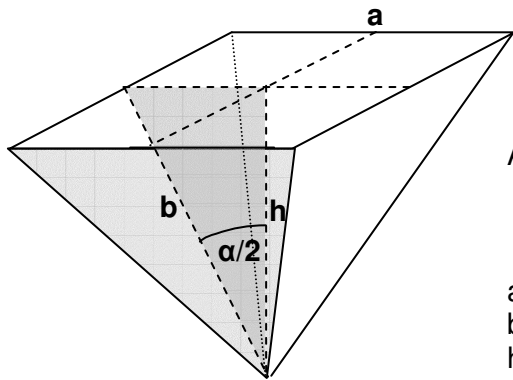


Abb.14: Kontaktoberfläche der bei der Härtemessung in den Prüfkörper eingedrungenen Pyramide

- a : Kantenlänge an der Oberfläche des Prüfkörpers
- b : Seitenhlabierende
- h : Eindringtiefe
- α : Öffnungswinkel der Diamantpyramide

Durch Einsetzen von Gleichung 27 in 25 wird Gleichung 28 bzw. 29 erhalten. Bei einer zeitlich konstanten Erhöhung von \sqrt{F} steigt auch die Eindringtiefe, h, linear mit der Zeit. Nach einer graphischen Auftragung erhält ist aus der Steigung der Geraden $h(\sqrt{F})$ die Martens-Härte, HM, ermittelbar.

$$HM = \frac{F}{26.43h^2} \quad (28)$$

$$h(t) = \frac{1}{\sqrt{26.43HM}} \sqrt{F}(t) \quad (29)$$

Nach Gleichung 28 ist die Eindringkraft proportional zum Quadrat der Eindringtiefe. Besonders bei Schicht-Substrat- und bei Kern-Matrix-Proben tritt eine Abweichung auf. Verantwortlich dafür ist eine Abnahme der Härte bei größer werdender Eindringtiefe des Intenders. Dieser Effekt wird **Indentation Size Effekt, ISE**, genannt [34,35]. Eine mathematische Beschreibung des ISE kann durch einen direkten Ansatz für die Härtefunktion, H(h), erfolgen [36]. Es wird dabei davon ausgegangen, dass alle Materialien im oberflächennahen Bereich ein anderes Härteverhalten

zeigen als im Volumen. Beim Eindringversuch wird zu Kontaktbeginn ein Oberflächenhärte­wert, H_0 , registriert, der bei größer werdenden Eindringtiefen gegen ein Volumen­härte­wert, H_V , konvergiert (30). Allgemein lässt sich der Härteverlauf, bei dem beide Extremwerte durch eine stetige Funktion miteinander verbunden werden, so dass die Kurve der experimentellen entspricht, durch Gleichung 31 beschreiben [36]. Nach dem *arctan-Ansatz* eignet sich als Hilfsfunktion, $f(h)$, am besten eine arctan-Funktion, an die bestimmte Randbedingungen bezüglich der Verknüpfung beider Extremwerte gestellt sind (32). Gleichung 32 ist erfüllt, wenn $g(h)$ das Verhältnis aus Eindringtiefe zur Halbwertstiefe, die Tiefe, bei der die Härte das arithmetische Mittel annimmt (33) [37,38].

$$\lim_{h \rightarrow 0} H(h) = H_0 = H_{\max} \quad \text{und} \quad \lim_{h \rightarrow \infty} H(h) = H_V = H_{\min} > 0 \quad (30)$$

$$H(h) = H_0 - (H_0 - H_V)f(h) \quad (31)$$

$$f(h) = \frac{2}{\pi} \arctan(g(h)) \quad \text{wobei} \quad f(0) = 0 \quad \text{für } H_0 \quad \text{und} \quad f(\infty) = 1 \quad \text{für } H_V \quad (32)$$

$$g(h) = \frac{h}{t_h} \quad ; \quad H(t_h) = \frac{H_0 + H_V}{2} \quad (33)$$

Während der Messung wird je nach vorgegebenem Messprogramm eine Vorkraft, F_0 , angelegt und mit der Zeit eine Belastungskraft, $F(t)$, auf- und abgebaut, während die Eindringtiefen h_B , $h(t)$ und h_E gemessen werden. Ein typisches Messkurvenpaar für die Belastung und Entlastung ist in Abbildung 15 dargestellt. Durch die Auftragung $F(h)$ kann elastisches von plastischem Verhalten unterschieden werden. Die gesamte

Verformungsenergie, W_{ges} , ist die Fläche, $\int_{F_0}^{F_{\max}} F(t)(h(t))dh$, unter der Belastungskurve

von $(h_B; F_0)$ bis $(h_{\max}; F_{\max})$. Sie setzt sich zusammen aus einem plastischen Anteil, W_{pl} , der irreversiblen Verformungsenergie und einem elastischen Anteil, W_{el} , der reversiblen Verformungsenergie. Bei der plastischen Verformung findet ein Fließen statt, indem die Polymerketten aneinander abgleiten. Diesem Vorgang ist eine viskose Verformungsenergie zuzuordnen. Andererseits werden auch Bindungen im Polymeren aufgebrochen und neue geknüpft. Daher ist die plastische

Verformungsenergie größer als die viskose. Eine Verlängerung der Tangente an den Punkt $(h_{\max}; F_{\max})$ bis h_T gibt einen linearen Verlauf bei Entlastung unter idealisierten Bedingungen an, bei denen keine Härteänderung des Prüfkörpers auftritt. Die zugehörige Fläche ist in Abbildung 15 schraffiert gekennzeichnet und die zugehörige Energie als W_{el}^* bezeichnet. Knicke in den Kurven sind auf ein abruptes Schichtversagen des Prüfkörpers durch Rissbildung oder Delamination zurückzuführen. Die Steigung der Entlastungskurve ist die Kontaktsteifigkeit. Bei rein elastischer Verformung ist die Steigung gleich der an F_{\max} angelegten Tangente. Für elastoplastische Materialien gilt dies näherungsweise nur im Anfangsstadium der Entlastung. Während der gesamten Entlastung ist sie das Differential der Kraft nach der Eindringtiefe.

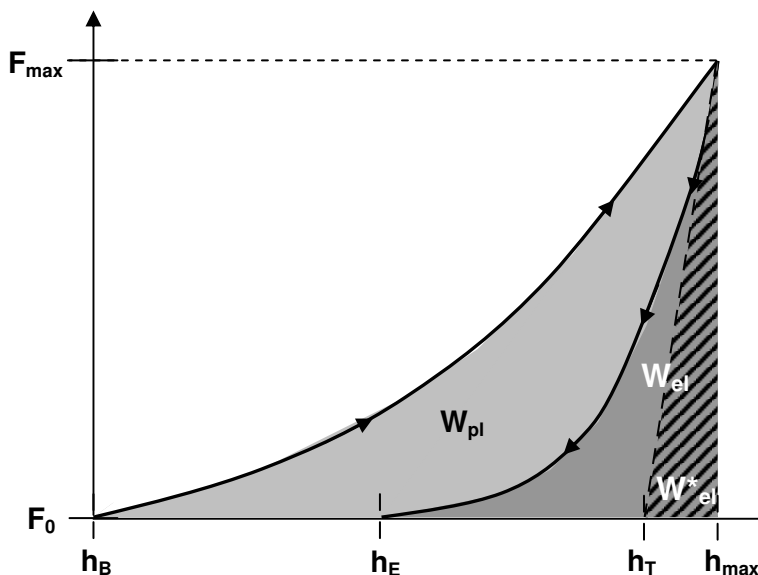


Abb.15: Messdiagramm einer Härtemessung nach Martens

hi: Eindringtiefen

i = B (Beginn), T (Tangente an F_{\max}),
max (bei maximaler Belastung),
E (Ende),

Fj: Eindruckkräfte

j = 0 (Vor- bzw. Grundkraft zu Beginn und
am Ende der Messung),
max (maximale Kraft $F(t)$)

Wk: Verformungsenergien

k = pl (plastische), el (gesamte elastische),
*el (ideale elastische)

Die elastische Deformation wird durch die *Kontakttheorie von Hertz* beschrieben [34]. Die Konstante, K_{el} , enthält Parameter der Elastizität, wie den Elastizitätsmodul, und Geometrie der sich berührenden Körper [39,40]. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Theorie ist, dass der Prüfkörper ausschließlich elastisch verformt wird und eine ebene und glatte Oberfläche hat.

$$F_{el} = K_{el} h_{el}^{1,5} \quad (34)$$

F_{el}	Kraft für elastische Deformation
h_{el}	Eindringhöhe
K	Konstante

Die plastische Deformation tritt ein, wenn die kritische Fließspannung, $\sigma_{fl,krit}$ überschritten wird. Diese kritische Spannung wird mathematisch durch das *Modell nach Mises* [41] oder dem *Modell nach Tresca* [41] beschrieben. Beide Modelle setzen Isotropie der Prüfkörper und Unabhängigkeit der Fließspannung von der Formänderung sowie der Belastungsvorgeschichte im elastischen Bereich voraus. In der Praxis wird die plastische Deformation zusätzlich von der Art des Intenders beeinflusst. Bei Intendern mit spitzem Öffnungswinkel (*scharfe Intender*) dominieren Gleitprozesse, wohingegen es bei der Verwendung von Intendern, wie der Vickerspyramide, mit stumpfen Winkeln (*stumpfe Intender*) die Ausbildung einer halbkugelförmigen plastischen Zone dominiert (Abb.16). Das von Hill entwickelte und Johnson verbesserte *Expanding Cavity Model* besagt, dass das Verhältnis von Radius der plastischen Zone zur plastischen Eindringtiefe konstant ist [42]. Nach dem *Kickschen Prinzip der geometrischen Ähnlichkeit* [43] wird die Kraft der plastischen Deformation bei Verwendung eines stumpfen Intenders durch Gleichung 35 beschrieben. Die Konstante, K_{pl} , ist von der Fließspannung und der Geometrie der sich berührenden Körper abhängig.

$$F_{pl} = K_{pl} h_{pl}^2 \quad (35)$$

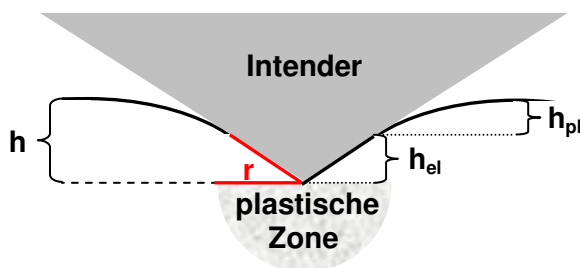


Abb.16:

Eindringen eines stumpfen Intenders in einen Prüfkörper bei elastoplastischer Verformung

h gesamte Eindringtiefe
 h_{el} elastische Eindringtiefe
 h_{pl} plastische Eindringtiefe

r Radius der plastischen Zone

Die elastoplastische Deformation setzt sich aus der Deformation des elastischen und des plastischen Anteils zusammen. Auf dieser Vorstellung beruht das Modell von Loubert. Gleiches gilt für die Eindringtiefe, die die Summe aus der elastischen Eindringtiefe (s. (34)) und der plastischen Eindringtiefe (s. (35)) ist (36). Anerkannte Theorien für die Berechnung (und damit den Abzug) des elastischen Deformationsanteils wurden zuerst von Loubet et al. [44] sowie von Dörner und Nix [45] aufgestellt.

$$h = h_{el} + h_{pl} \quad (36)$$

Bei amorphen und kristallinen Materialien ändert sich die Kontaktfläche zwischen Indenter und Prüfkörper kontinuierlich. Ein Hinweis dafür ist, dass sich der Öffnungswinkel des Eindrucks in der Entlastungsphase vergrößert. Somit hängt h_{el} nicht nur von der Deformation am Eindrucksrand ab [46]. Der ideale elastische Anteil der Eindringtiefe, h^*_{el} , bei dem es zu keiner Änderung der Kontaktfläche kommt, errechnet sich aus der maximalen Eindringkraft, der Entlastungssteifigkeit im Anfangstadium der Entlastung, bei dem die Kraft zur gesamten Eindringtiefe näherungsweise proportional ist und einer Konstanten, K_i , die ausschließlich von der Geometrie des Indenters abhängig ist und für konische und pyramidale Indenter den Wert 0.72 annimmt (37) [46]. In Abbildung 15 ist h^*_{el} grafisch durch die Differenz aus h_{max} und h_T gegeben.

$$h^*_{el} = K_i \frac{F_{max}}{S_{max}} \quad (37)$$

h^*_{el}	ideale elastische Eindringtiefe
K_i	indenterabhängige Konstante ($K_i = 0.72$ für Vickerspyramide)
F_{max}	maximale Eindringkraft
S_{max}	ideale Entlastungssteifigkeit

3.1.5 Brucharten von Polymeren

Das Verhalten eines Materials bei mechanischem Versagen ist maßgeblich von der Steifigkeit und der Duktilität sowie der Zähigkeit des Polymeren abhängig. Es kann durch die Anwendung bildgebender Verfahren, wie der **Rasterelektronenmikroskopie, REM**, an belasteten Proben, die kurz vor dem Versagen standen oder bereits versagt haben, zurückverfolgt werden.

Mikromechanische Prozesse von Deformation und Bruch können in folgende drei Kategorien eingeteilt werden [47]:

- *Athermische Mechanismen:*
Unterhalb einer kritischen Spannung erfolgen keine irreversiblen Veränderungen. Die Wärmebewegung spielt keine Rolle.
- *Thermofluktuationsmechanismen:*
Festigkeit und Schädigung des Materials werden als kinetische Prozesse unter gleichzeitiger Wirkung von Spannung und Wärmebewegung angesehen.
- *Thermofluktuations-Relaxationsmechanismen:*
In Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur oberhalb der Sprödigkeitstemperatur werden lokale, Energie absorbierende Relaxationsprozesse betrachtet.

Spröde und duktile Materialien unterscheiden sich nach dem Versagen zunächst durch die Bruchkanten voneinander: Bei einem duktilen und zähen Stoff entwirren sich die Polymerketten und gleiten nach dem Überschreiten der Fließgrenze aneinander vorbei, wodurch es beim Abgleiten letztlich zum Bruch kommt. Man könnte sagen, dass dieser Polymerkörper „zerfließt“. Bei diesem *Zähbruch* ergibt sich daher eine Bruchkante, wie sie schematisch in Abbildung 17a skizziert ist. In einem spröden Material bilden die Polymerketten ein festes, starres physikalisches oder chemisches Netzwerk. Nach einer Streckung der Moleküle, die mit Änderungen ihrer Konfigurationen einhergeht, werden nun die Atombindungen des Kettenstrangs so weit gedehnt bis diese nachgeben, und die Polymermoleküle senkrecht zur Belastung, wie zum Beispiel der Zugrichtung, zerreißen. Dieser Bruch ist als *Sprödbbruch* bekannt (Abb.17b).

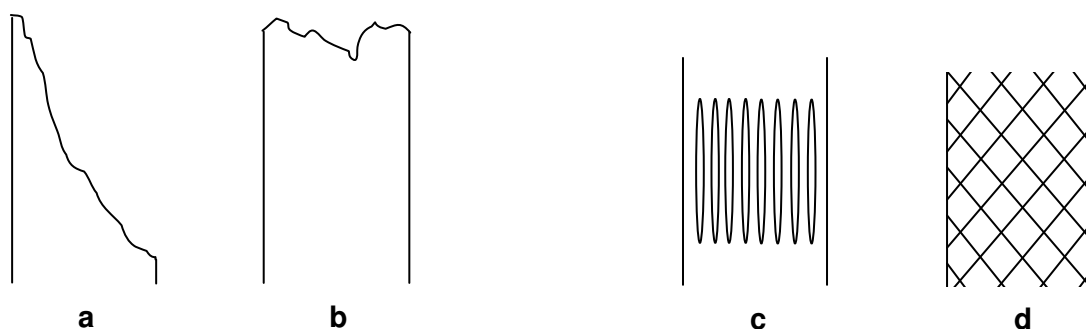


Abb.17: Skizzen von Dehnungsbrüchen vor und nach dem Versagen des Materials

- | | |
|----------------|----------------|
| a) Zähbruch | c) Pseudoriss |
| b) Sprödbbruch | d) Scherbänder |

Um welche Bruchklasse es sich handelt, hängt nicht nur vom Material, sondern auch von der Belastungsgeschwindigkeit ab. Bei sehr schnellen Belastungen reagieren viskoelastische Materialien eher spröde (s. 3.1.4.1 u. 3.4.1.2). Daher kann die Bruchkante eines Polymeren mit zunehmender Dehnungsgeschwindigkeit immer mehr der eines Sprödbruchs ähneln.

Duktile und zähe Materialien beginnen sich vor dem Bruch irreversibel zu verformen. Dabei finden auch Prozesse statt, bei denen das Polymer versucht, einen Teil der ihm aufgeladenen Energie, die zu Spannungen im Material führt, durch Umwandlung in Wärme und Wärmeabgabe wieder abzuführen, was zur Spannungssenkung führt (Wärmedissipation).

Ein häufig auftretender Prozess ist die Bildung von so genannten *Pseudorissen* (engl.: *Crazes*) (Abb.17c). Das Material beginnt sich an lokalen Stellen zu verstrecken, wobei Stränge aus Polymerketten (*Fibrillen*) bilden, wie die Fäden eines noch nicht vollständig getrockneten Holzleims zwischen zwei Holzlatten, die auseinander gezogen werden. Solche Stellen können sich dabei bis um das 4-fache deformieren. Schließlich reißen an einigen Stellen ein paar Polymerfibrillen, und es bilden sich *Mikrorisse*. Diese breiten sich aus, gehen ineinander über, und letzten Endes reißt das Material an jener Stelle. Mit bloßem Auge sind Pseudorisse an Trübungszonen zu erkennen, an dem das Material zuvor z.B. verbogen oder geknickt worden ist. Sie sind typisch für amorphe Materialien. Die Hohlräume, die sich zwischen den Fibrillen bilden, entstehen also nicht durch das Reißen von Makromolekülen und führen zu einer Volumenvergrößerung, wodurch zur Wärmedissipation die restliche Spannungsenergie zusätzlich verdünnt wird.

Wichtige Einflussfaktoren zur Bildung von Pseudorissen sind

- Belastungszustand:
Je höher die Belastungsrate, desto mehr und kleinere Pseudorisse entstehen
- Umgebungsmedium:
Unter Einwirkung oberflächenaktiver Medien, wie Lösungsmittel, wird eine Bildung erleichtert.
- Temperatur:
Mit zunehmender Differenz zwischen Umgebungs- und Glasübergangstemperatur sinkt die Bildung von Pseudorissen. Die dazu erforderliche Spannung wird erhöht.

- Molekulargewicht:
Pseudorisse können erst bei einem *kritischen Molekulargewicht*, M_{krit} , der Polymerketten entstehen, welches dem 2-fachen des Verschlaufungs-*Molekulargewichts*, M_e , (engl.: **M**olecular **W**eight **F**or **E**ntanglement) entspricht.
- Molekulare Orientierung:
Kleinere Pseudorisse bilden sich zahlreicher bei Belastung der Probe in Orientierungsrichtung der Polymerketten

Pseudorisse und die dadurch bedingte Bildung von Filamenten sind irreversibel und nicht mit der reversiblen Trübung bei mechanischer Belastung transparenter Polymere zu verwechseln. Diese ist auf eine uneinheitliche Spannungskonzentration im Material zurückzuführen und verschwindet nach Relaxation oder spätestens nach folgendem leichten Erwärmen [48,49].

Ein wesentlich seltenerer Prozess ist die Bildung von *Scherbändern* (engl.: *Shear Bands*) (Abb.17d). Das Entstehen solcher Bänder lässt sich vorzustellen, wie die Faltenbildung durch das Ziehen an einer Haut auf der Oberfläche einer zuvor erhitzten und sich nun abkühlenden Milch. Scherbänder sind daher wie Diagonalen zur Zugrichtung angeordnet. Sie treten bei Polymeren mit hohen amorphen Anteilen auf, wie zum Beispiel bei **Polymethylmethacrylat**, **PMMA**, vor allem, wenn deren Glasübergangstemperatur unterhalb der Umgebungstemperatur liegt,.

Sind einem Polymeren Füllstoffe oder andere Additive zugesetzt worden, ändert sich im Allgemeinen das Bruchverhalten des Verbundstoffs oder der Mischung. Da die Partikel eines aktiven Füllstoffs das Polymer verstärken sollen, ändert sich mit den mechanischen Größen auch das Bruchverhalten der Matrix. Je nach Beschaffenheit der Partikel können zu den Pseudorissen oder Scherbändern zwei weitere Phänomene im Material auftreten. Die Terminologie dieser Phänomene ist in der deutschen Sprache kaum gebräuchlich und oft wird auch in der angelsächsischen Literatur nicht immer eindeutig unterschieden:

Bei der Lückenbildung oder Ablösung (engl.: *Voiding*, void = Lücke) löst sich das Partikel von der Matrix ab, und zwischen beiden Komponenten entsteht ein kugelschalenförmiger Hohlraum. Dieser Vorgang tritt besonders schnell ein, wenn eine schlechte Adhäsion zwischen Partikel und Matrix besteht. Ist das Partikel mit der Matrix chemisch verbunden, so ist eine Ablösung auszuschließen oder zumindest

erschwert. Haben sich bereits solche Hohlräume gebildet, können sich an der Innenwand der Matrix Rissansätze bilden. Die wachsenden Risse verbinden die entstandenen Hohlräume miteinander und führen schließlich zum Versagen (Abb.18a).

Bei der *Aushöhlung* (engl.: *Cavitation*, cave = Höhle) ist das Partikel weniger reißfest als die Matrix. Im Vergleich dazu ist die Adhäsion zwischen Matrix und Partikel gut. Bei einer gewissen Spannung bilden sich Mikrorisse im Inneren des Partikels, was letztlich zum inneren Zerreißen führt, wobei es eine Membran an der Innenwand der Matrix bildet. Bei diesem Prozess wird weitaus mehr Wärme dissipiert als beim Ablösungsprozess. Dies wirkt sich wesentlich stabilisierender auf das Material vor dem Versagen aus. Sind die Partikel allerdings zerrissen und ausgehöhlt, werden sich auch Risse an diesen Innenwänden der Membranen bilden, die wie oben erwähnt, ineinander übergehen. Auch hier wird eine Rissbildung durch zähes Partikelmaterial, welches noch auf den Innenwänden der Matrix haftet, erschwert (Abb.18b).

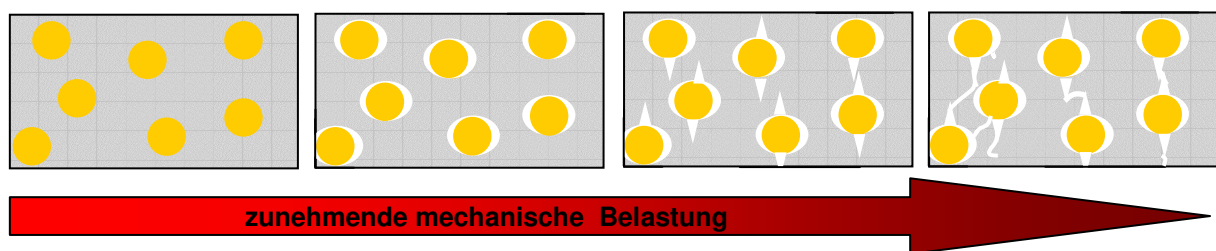


Abb.18a: Rissbildung nach Ablösung der Partikel von der Matrix bei zunehmender mechanischer Belastung

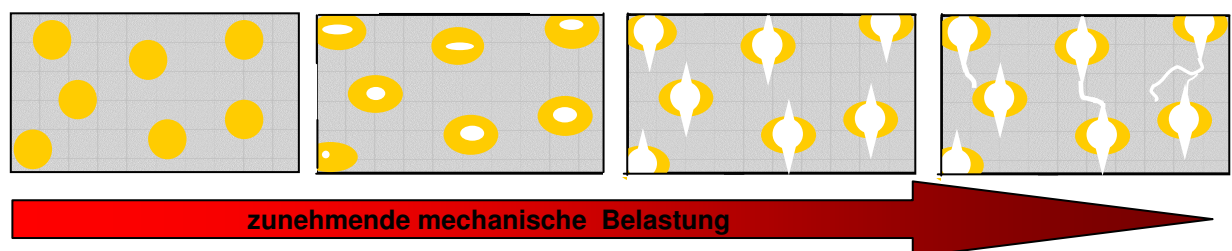


Abb.18b: Rissbildung nach Aushöhlung der Partikel bei zunehmender mechanischer Belastung

Werden Polymere mit kautschukartigen Partikeln als Füllstoff mechanisch durch Zug belastet, so verformen sich die Partikel mit dem Körper. Die Netzketten werden durch Krafteinwirkung gestreckt, und die Glasübergangstemperatur sinkt. Gleichzeitig

kommt es bei einer Ausrichtung der Netzketten zu einer geringeren Bewegungsfreiheit, und der viskose Anteil nimmt ab. Daher wird bei einer DMTA eine Verschiebung des $\tan\delta$ -Peaks zu niedrigeren Temperaturen unter Abflachung des Maximums beobachtet. Bei Kompression hingegen steigt die Glasübergangstemperatur. Unterliegen die Partikel bei hohen Spannungen einer Ablösung oder vor allem einer Aushöhlung, so ist dieser Effekt bei Belastung des Prüfkörpers durch Zug nicht mehr zu beobachten, wohl aber nach wie vor bei einer Belastung durch Kompression. Dies ist bei mit *schlagzäh modifizierten Polystyrol*, **HIPS**, (engl.: **H**igh **I**mpact **P**olystyrene) beobachtet worden [50]. Bei HIPS kommt es beim Herstellungsprozess aus *Polybutadien*, **PB**, welches durch Vulkanisation schwach vernetzt sein kann, mit Styrol zur Bildung von mit PS gepfropften PB-Partikeln, die in der PS-Matrix dispergiert sind und je nach Vernetzungsgrad PS-Inklusionen verschiedenen Ausmaß und Größe enthalten.

Auch die Bildung von Pseudorissen wird von Partikeln als Füllstoffe positiv beeinflusst: Die Spannung konzentriert sich bei Zugbelastung am Äquator eines Partikels senkrecht zur Zugrichtung. Diese Spannungsspitzen initiieren die Pseudorisse, die von den Partikeln gestoppt und miteinander verknüpft werden. Aus den Pseudorissen gehen beim Reißen der Fibrillen die Mikrorisse hervor. Der Mikroriss bildet sich an der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix und wächst entlang des Pseudorisses senkrecht zur Orientierung der Fibrillen in Zugrichtung. Der Einfluss der Partikeldurchmesser hängt von der Größe der Pseudorisse im unmodifizierten Matrixmaterial ab [51]. Zu große Durchmesser führen zu lokal erhöhten Konzentrationen an Pseudorissen. An solchen Stellen findet ein verfrühtes Versagen statt, da aus der erhöhten Konzentration an Pseudorissen eine erhöhte Konzentration an Mikrorissen hervorgeht, wodurch die Bildung von Makrorissen beschleunigt wird. Andererseits lösen sich zu kleine Partikel bei mechanischer Belastung zu früh von der Matrix ab oder unterliegen einer vorzeitigen Aushöhlung [51].

Nach dem *Craze Breakdown Model* von Hull ist die Anzahl der Partikel proportional der gebildeten Pseudorisse [51,52]. Über das Volumen von Matrix und Partikel sowie der Partikeldurchmesser ist der mittlere Partikelabstand in der Matrix zu berechnen. Dieser ist umgekehrt proportional zur Bruchenergie und lokalen Zugspannung der Fibrillen in den Pseudorissen, die aus experimentellen Daten (Young-Modul, Reißspannung, Kerbschlagzähigkeit) sowie der Risslänge berechnet

werden [51,52]. Da die summierte Länge und das spezifische Rissvolumen aller sich daraus bildenden Mikrorisse kaum größer als die summierte Länge und das spezifische Rissvolumen der wenigen größeren Risse bei unmodifizierten Thermoplasten ist, ist die Bildung von Mikrorissen vorteilhafter. Sind die Partikel flexibel genug und ist ihre Festigkeit nicht zu groß, können diese reißen oder bei schlechter Adhäsion mit der Matrix sich von dieser lösen, wie im Folgenden eingehender beschrieben ist. Disperse Systeme, bei denen es eher zu einer lokalen Spannungskonzentration als zum Versagen der Partikel kommt, tendieren also zur Bildung von Pseudorissen und Scherbändern. Bei den vernetzten Duroplasten bleibt eine Bildung von Pseudorissen prinzipiell aus.

Bei bimodalen Dispersionen verstärkender Partikel in Thermoplasten initiieren die größeren Partikel Pseudorissen, die sich zu den kleineren Partikeln hin ausdehnen und diese bei mangelnder Adhäsion ablösen. Im anderen Fall werden diese Pseudorisse von den kleineren Partikeln abgefangen. Bei größeren Deformationen können diese ebenso in einem zweiten Schritt weitere Pseudorisse initiieren. Sich bildende Mikrorisse gabeln sich an den Partikeln und werden umgeleitet. Sie wirken so als elastische Brücken der Pseudorisse [53]. Diesbezüglich wurden zum Beispiel zur Schlagzähmodifizierung von PS mit Partikeln aus *Naturkautschuk*, **NRP**, (in der Literatur **Natural Rubber Particles**) mit Durchmessern von 0,2 und 4,9 µm bzw. von 1,0 und 4,9 µm untersucht [54]. Die Zähigkeit wird effektiver durch diejenige bimodale Verteilung verbessert, bei der die durchschnittlichen Partikeldurchmesser am meisten auseinander liegen. Die Maxima der Verstärkungen hinsichtlich der jeweiligen Masseanteile beider Größenklassen tendieren zu großen Masseverhältnissen der kleinen zu den großen Partikeln. Allerdings ist nach dem oben beschriebenen Bruchmechanismus ein Minimum der größeren Partikel erforderlich, die von entscheidender Bedeutung in der Anfangsphase des Bruchs sind. Somit fällt der Verstärkungseffekt bei Überschreitung eines Plateaus bezüglich des Massenverhältnisses stark ab.

Des Weiteren wurden für die Verstärkungsmechanismen in Verbundstoffen einige Modelle aufgestellt, mit der sich Brüche der Materialien qualitativ erklären oder gar quantitativ vorausberechnen lassen.

Das *Modell des Energiegleichgewichts* (in der Literatur: *Energy Balance Model*) nach Bucknall und Lazzeri ist eine entwickelte Theorie zur Erklärung der Aushöhlung bei Deformation und Bruch [55-57]. Es findet Anwendung bei der Berechnung des Eintritts des Aushöhlungsprozesses bei entsprechend aufgestauter Belastungsenergie. Es stützt sich auf experimentelle Arbeiten an PS, PVC, Epoxidharzen, Nylon-6 sowie Nylon-6,6. Eine Anwendung des Modells fand auch bei verschiedenen Temperaturen statt. Es wurde gute Übereinstimmung von Modell und Experiment festgestellt [51,58]. Dieses Modell stellt eine Verbesserung zum Bruchmechanismusmodell von Gent dar, der es für stark kautschukhaltige Systeme aufstellte [59].

3.1.6 Verstärkung durch Füllstoffe in Polymermischungen und Polymerverbundstoffen

Die Festigkeit kann durch Materialien ohne Defekte erhöht werden. Lokale Spannungskonzentrationen werden somit vermieden. Solche Materialien sind aber nur schwer herstellbar und nicht ökonomisch.

In Fasern, flüssig-kristallinen Polymeren oder mit Fasern verstärkten Verbundstoffen liegt Anisotropie vor. In Orientierungsrichtung (longitudinal) weisen solche Materialien große Festigkeiten auf, senkrecht dazu (transversal) versagen sie jedoch bei schon geringen Belastungen.

Eine Alternative bietet der Abbau lokaler Spannungskonzentrationen durch benachbarte Relaxationsbereiche. Diese stellen Phasen aus anderen Polymeren in Polymermischungen oder Verbundstoffen dar.

Die Duktilität kann durch Weichmachung erhöht werden, wodurch die molekulare Beweglichkeit gesteigert wird. Dies geht allerdings mit einem Verlust der Festigkeit einher. Alternativ können viele mikroskopische lokale Fließgebiete geschaffen werden, die sich insgesamt zu einer verstärkten Verformung addieren. Diese Bereiche müssen allerdings gleichmäßig verteilt sein, wie dies im HIPS der Fall ist.

Die Verstärkung modifizierter Thermoplaste hängt abgesehen von externen Größen, wie der Temperatur, von folgenden Parametern ab:

- Art der Matrix
- Adhäsion zwischen Füllstoff und Matrix
- Relaxationsverhalten des Füllstoffs
- Menge des Füllstoffs
- Form und Größe des Füllstoffs
- Größenverteilung des Füllstoffs
- Verteilung (Dispersion) des Füllstoffs in der Matrix

3.1.6.1 Thermoplaste als Matrix

Die größte Klasse stellen Polymermischungen mit kugelförmigen Partikeln als Füllstoffe stellen die schlagzäh modifizierten Thermoplaste mit kautschukähnlichen Partikeln, **RP** (engl.: **R**ubber **P**articles, **RP**), wie *Naturkautschuk*, **NR** (engl.: **N**atural **R**ubber), **PB**, oder *Poly(ethen-co-propen-co-cyclopentadien)*, **EPDR** (engl.: **E**thylene-**P**ropylene-**D**iene-**R**ubber) (Abb.19, S.49 u. 21, S.54). Meist werden die Partikel zuvor leicht vernetzt, damit sie ihre Form während des Mischungsprozesses beibehalten. Dies geschieht oft durch Vulkanisation. Im kommerziell erhältlichen HIPS beträgt der Elastomeranteil zwischen 4 und 8Vol%; im Allgemeinen liegt der Anteil zwischen 20 und 30Vol% außerordentlich hoch. In allen Fällen liegt eine breite Größenverteilung vor, die nicht förderlich für eine mechanische Modifizierung ist. Ein großer Partikelgehalt kann zusätzlich zu weiteren Problemen hinsichtlich der Entsorgung von nicht sortenreinem Kunststoff und von Alterungsprozessen führen. Im ältesten auf diese Weise modifizierten Thermoplasten, dem HIPS, haben die Partikel zum Teil Polystyrol adsorbiert und weisen deshalb eine Struktur auf, die in der Literatur als *Salamistruktur* beschrieben wird [47,50,59-66]. Später wurden diese Partikel auch in anderen Thermoplasten wie Nylon-6, Nylon-6,6, *Polymethylmethacrylat*, **PMMA**, und anderen untersucht und angewandt [55,56,58,67-69].

Die Schlagzähigkeit solcher Polymermischungen ist proportional zum Anteil der kautschukartigen Phase. Allerdings führen die RP trotz der Herabsetzung des Young-Modul nicht zwangsweise zu einer höheren Dehnbarkeit, was zu einer Erhöhung der Reißfestigkeit führen würde [17].

Partikel aus kautschukartigem Kern und glasartiger Schale, **RCGS** (engl.: **R**ubber **C**ore – **G**lassy **S**hell – **P**articles) sowie Partikel aus weichem Kern und harter Schale

im Allgemeinen werden angewandt, um durch die Schale eine bessere Adhäsion zur Matrix herzustellen (Abb.20, S.49 u. 21, S.54). Die darauf aufgepfropften Schalen sind entweder kovalent an den Kern gebunden, oder die Polymerketten des Schalenmaterials sind mit den äußeren Kernbereichen verworren. Erstmals wurden auf kautschukartigen Partikeln Schalen aufgepfropft, die die Aufgabe eines Haftvermittlers übernehmen sollten. Die bekannteste Variante ist das Aufpfropfen von Schalen gleichen polymeren Materials wie das der Matrix. Solche Schalen sind physikalisch kompatibel (s. 3.1.2.2). Sie sind in der Regel nicht vernetzt, da so eine bessere Durchdringung von Matrixketten mit Bürstenschalen möglich ist.

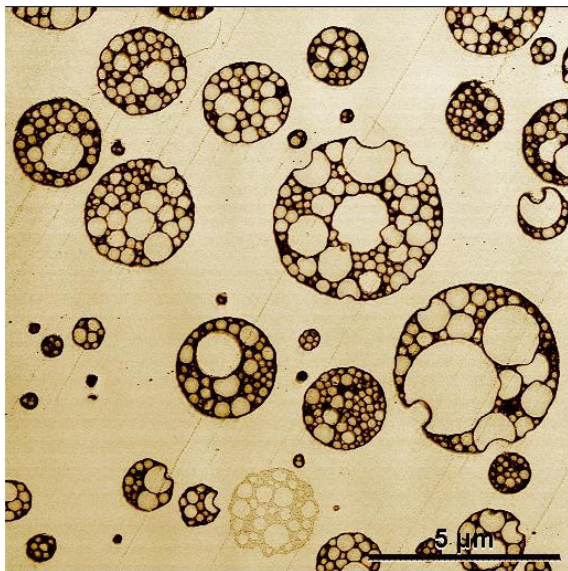


Abb.19:

TEM Aufnahme von
kautschukartigen Partikeln mit
Salamistruktur im HIPS [75]

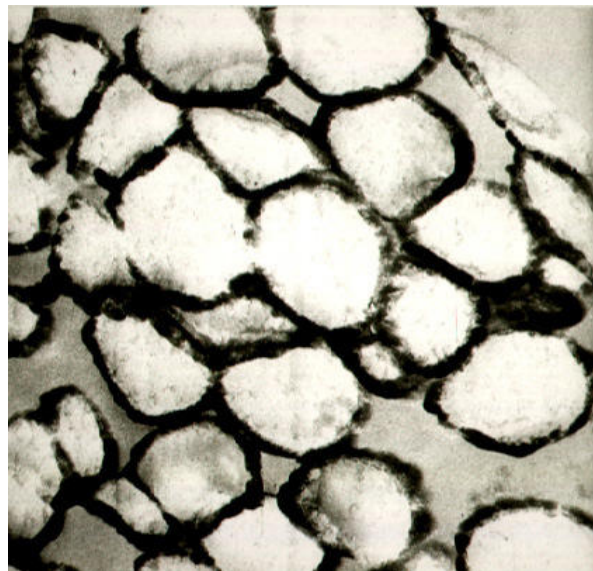


Abb.20:

TEM Aufnahme von
Kern-Schale-Partikeln
hier: am Beispiel von
Partikeln mit einem PMMA-Kern
und einer PS-Schale [76]

Ausführliche Untersuchungen auf dem Gebiet physikalisch mit der Matrix kompatibler Polymerpartikelschalen aus PMMA und *Polybutylacrylat*, **PBA**, an Matrizen aus PC, PMMA, PSAN und PVC (s. Abkürzungsverzeichnis) fanden in einem großen Projekt der IUPAC *Working Party 4.2.1 Structure and Properties of Commercial Polymers* unter dem Teilprojekt 421/29/91 *Blends Containing Core-Shell Impact Modifiers* statt [70]. Zwischenzeitlich liegen fünf Artikel vor:

Part I:	Structure and Tensile Deformation Mechanisms	[70]
Part II:	Melt Rheology of Rubber-Toughened Plastics	[71]
Part III:	Effects of Temperature on Tensile Impact Behaviour	[72]
Part IV:	Fatigue Crack Growth Behaviour	[73]
Part V:	Ductile-Brittle Transition Temperatures in Impact and Slow Bending	[74]

Ziel dieses Projektes war die Wechselwirkung zwischen Partikel und Matrix und deren Auswirkung auf mechanische und physikalische Eigenschaften zu untersuchen. Der Einfluss von Struktur und Größe der Partikel wird in *Part I* abgehandelt. Das durch die Wechselwirkungen bedingte rheologische Verhalten der Mischungen in der Schmelze wird in *Part II* untersucht. In *Part III* wird der Einfluss der Temperatur auf die Wechselwirkungen untersucht, wobei die Schlagzähigkeit den Mittelpunkt darstellt. In den weiteren Teilen wird das Bruchverhalten der Mischungen bei verschiedenen Einschlagexperimenten mit Pfeilen, Kerben und verschiedenen Kerbungen sowie Biegungsexperimente an den Proben beschrieben.

Vernetzte Schalen sind schwerer von den Polymerketten der Matrix durchdringbar (Abb.21, S.54). Auch hier liegen Untersuchungen mit RCGS vor, und es konnte gezeigt werden, dass eine Bürstenstruktur für eine gute Kompatibilität von Partikeloberfläche und Matrix nicht zwingend erforderlich ist [77-79]. RCGS mit vernetztem Kern reißen bei Belastung im Inneren weniger schnell auf und verzögern damit die Einleitung des Aushöhlungsprozesses und des Bruchs [79]. Dies wird durch das Energie-Balance- Modell bestätigt [65]. Ferner kann durch den Vernetzungsgrad im Kern die Transparenz von PMMA-Verbundstoffen kontrolliert werden. Durch Partikel aus anderen Polymeren wird die Matrix trübe, da Gradienten des Brechungsindex im Verbundstoff bestehen. Daher wird bei RCGS als Schale bevorzugt PMMA verwendet, was auch für die Adhäsion von Vorteil ist. Der kautschukartige Kern kann so vernetzt werden, dass sein Brechungsindex näherungsweise der der Matrix ist [80,81]. Dadurch erhöht mit der Transparenz im Verbundstoff einhergehend auch die UV-Beständigkeit.

Wie die NRP im HIPS mit ihrer Salamistruktur vorliegen, so wurden auch Blends untersucht, bei denen die kautschukartigen Kerne der Partikel Inklusionen aus vernetztem PS enthalten. Zur Bildung der interpenetrierenden Netzwerke, IPN, in den Kernen werden in Wasser dispergierte NRP-Partikel mit Styrol und einem

weiteren vernetzende Monomer gequollen und polymerisiert [79]. Mit einem Optimum an PS-Anteil kann ein Anstieg der Reißfestigkeit bis auf das 23-fache erzielt werden. Je höher der PS-Anteil ausfällt, umso unabhängiger ist die Wirkung des Partikelanteils in der Matrix, und umso größer ist der Einfluss des Vernetzungsgrades innerhalb des Kerns. Die IPN erhöhen die Bereitschaft der elastischen Phase zur Bildung von Fibrillen und die Bildung größere Löcher durch vorzeitiges Aufreißen wird dadurch vermieden [77,79].

Eine andere Möglichkeit für eine gute Adhäsion zwischen Partikel und Matrix bietet die Modifikation von Partikeln mit chemisch reaktiven Schalen (Abb.21, S.54). So kann die Schale auch aus einem anderen, mit der Matrix physikalisch nicht kompatiblen Polymer bestehen. Dabei kann es entweder zur Kettenaufspaltung kommen, und die Schalen mit den gespaltenen Kettensegmenten werden gepfropft, oder die Schale haftet direkt an der Kette, ohne diese zu spalten. Letzter Fall ist denkbar, wenn die Polymerketten der Matrix reaktive Seitengruppen haben, wie sie die Hydroxygruppen im **Polyvinylalkohol, PVA**, darstellen könnten. Verbundstoffe mit fest an die Matrix gebundenen Partikeln weisen höhere Moduln und reduzierte Kriechdehnung auf [47]. Adhäsion alleine sowie die Partikelgröße beeinflussen die Moduln hingegen nicht [82].

RCGS, deren Oberflächen beim Mischungsprozess mit der Matrix chemisch reagierten, wurden an Nylon-6 und Nylon-6,6 untersucht [83,84]. Es wurden Partikel aus PB- oder PBA-Kernen und PMMA-Schalen verwendet. PMMA ist besonders schlecht mit Nylon-6 kompatibel. *Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)*, **SMA**, wird von den Schalen adsorbiert und die Anhydridgruppen reagieren mit den terminalen Aminogruppen der Matrix, wodurch diese vernetzt wird. Dabei werden drei Fertigungsprozesse untersucht: a) die Matrix wird mit SMA gemischt, bevor die Zugabe von RCGS erfolgt, b) die Partikel werden mit SMA gemischt, bevor die Zugabe von Nylon erfolgt, und c) alle drei Komponenten werden zusammen gemischt. Beste Ergebnisse werden bei Anwendung der dritten Methode berichtet. Bei Variation des MA-Gehaltes im Copolymer stellt sich schon bei geringen Mengenverhältnissen eine Verbesserung der Zähigkeit heraus. Zu hohe Anteile des Copolymers vernetzen die Matrix jedoch zunehmend und verspröden somit das Material. Sind beide Polymersorten als freie Ketten mischbar, da ihre

Mischungsenthalpie hinreichend negativ ist, so wird diese Mischungsfähigkeit durch eingeschränkte Konformationsmöglichkeiten von den Bürstenketten der fixierten Polymersorte begrenzt. In diesem Fall ist eine gute Mischbarkeit durch möglichst lange Bürsten, eine zugleich dünne Schale zu Beginn der Vermischung und kurze freie Ketten zu erzielen. Mit Hilfe der *Flory-Huggins-Theorie* wird die Einschränkung der Mischbarkeit durch Einschränkung der Konformationen bestimmt. Dazu muss die Mischbarkeit bekannt sein, würden beide Polymersorten frei vorliegen. Die Kettenlänge der losen Polymersorte spielt eine untergeordnete Rolle und wird erst relevant, wenn der Betrag der Enthalpie bei Mischung der freien Polymersorten sehr klein ist, die Wechselwirkungen also sehr schwach ausgeprägt sind.

Chemisch modifizierte Partikel sind auch mit anorganischem Kern bei der Modifizierung von Thermoplasten untersucht worden [85,86]. Mit Maleinsäure funktionalisiertes EPDR eignet sich mit Kalkpartikeln von einigen 10 nm zur Verstärkung von PP. Dabei wird das carboxylgruppenhaltige EPDR an die Partikeloberflächen chemisorbiert, und es bilden sich Kern-Schale-Strukturen. Es wird von extremen Verbesserungen hinsichtlich der Festigkeit und Zähigkeit unter Konstanz der Moduln berichtet [85]. Eine weitere Variante ist die Funktionalisierung von EPDR mit Alkylphosphaten [86].

Auch unmodifizierte harte Partikel, wie kugelförmige Kalkpartikel, tragen zum dramatischen Anstieg des Young-Moduls in HDPE bei und erhöhen darüber hinaus die Zähigkeit. Als stabilisierender Mechanismus wird hier nur die Ablösung der Partikel von der Matrix diskutiert. Die dabei frei werdende Energie ist nicht mit der von kautschukähnlichen Partikeln zu vergleichen. Nach der Ablösung reagieren die Matrizen bevorzugt durch die Bildung von Scherbändern [87].

Mehrschichtige Partikel, **MLP** (engl.: **M**ultilayered **P**articles), aus einem glasartigen Kern, einer kautschukartigen inneren Schale und einer glasartigen äußeren Schale erweisen sich als weniger effektiv (Abb.21, S.54). Die kautschukartigen Phasen können ihre Wirkung durch die zusätzliche Fixierung an den Kernen erst bei höheren Temperaturen entfalten [72]. Somit treten bei mechanischer Belastung Spannungen auf, ohne dass das Material mit Relaxationsprozessen wie Wärmedissipation durch das Aushöhlen der kautschukartigen Phasen reagieren kann. Bei einem verstärkenden Effekt neigt die kautschukartige Phase eher zur Bildung von Fibrillen.

Weiteres Material kann anschließend vom Kern mit in die Fibrillen hineingezogen werden [88].

Polymermischungen mit Partikeln aus einem glasartigen Kernen und kautschukartigen Schalen, **GCRS** (engl.: **G**lassy **C**ore - **R**ubber **S**hell – Particles) zur Modifizierung von Thermoplasten sind kaum beschrieben (Abb.21, S.54). Die präsentierten Forschungsergebnisse von PMMA-Kern-P(S-co-BA)-Schale-Partikeln in PMMA sind wenig aufschlussreich hinsichtlich mechanischer Effekte, und die chemische Beschaffenheit sowie genaue Morphologie der Partikel sind nicht beschrieben [89]. Vermutlich sind bisher keine weiteren Untersuchungen dieser Art vorgenommen worden, da sich die Applikation solcher Partikel aufgrund der Bildung von Agglomeraten und Domänen als schwierig erweist und nach den bisher allgemein beschriebenen Bruchmechanismen und den Forschungsergebnissen an Polymermischungen mit RP sowie RCGS (s. 3.1.5 u. 3.1.6) eine sinnvolle Anwendung solcher Partikel fraglich ist.

3.1.6.2 Elastomere als Matrix

Die Verstärkung von Elastomeren ist auch untersucht worden. Allerdings sind die Verstärkungsmechanismen andere, und die Anforderungen an die Partikel andere und weniger zahlreich. So werden in industriell bekannten Elastomeren auch mit Alkylphosphaten modifizierte Calcitpartikel eingesetzt. Diese sind nicht kugelförmig, sondern haben Kristallform. Außerdem sind sie mit einigen Mikrometern wesentlich größer als Partikel, die für die Verstärkung von Thermoplasten verwendet werden [90]. Die chemische Anbindung erfolgt hier durch radikalische Addition von Mercapto- oder Methacryloxygruppen sowie C=C- π -Bindungen in den Alkylresten an die C=C- π -Bindungen im Elastomeren. Weiterhin wurden Untersuchungen an Elastomeren mit RCGS durchgeführt, die ebenfalls an die Oberfläche der Partikel kovalent gebunden sind [91,92]. Die Young-Moduln nehmen in der Regel zu, und die Reißfestigkeit ist größer. Auch hier spielt die Verhakung von Bürstenmolekülen mit Netzketten der Matrix für die Adhäsion und somit für die Verstärkung eine entscheidende Rolle. So werden auch mit Partikeln aus einem PMMA-Kern und einer PS-Schale, die einem im Vergleich zur Schale weichen thermoplastischen Kern haben, bessere Ergebnisse erzielt als mit vernetzten PS-Partikeln. Letztere treten

immerhin noch besser in Wechselwirkung als Russpartikel. Bei wiederholter mechanischer Belastung ändert sich die Steifigkeit jedoch signifikanter als bei Thermoplasten. Grund für die Abnahme des Young-Moduls ist die als Zugerweichung bekannte Hysterese. Da sich die verhakten Bürstenschalen entwirren, ist dieser Effekt bei Kern-Schale-Partikeln mit Bürstenschale am stärksten ausgeprägt.

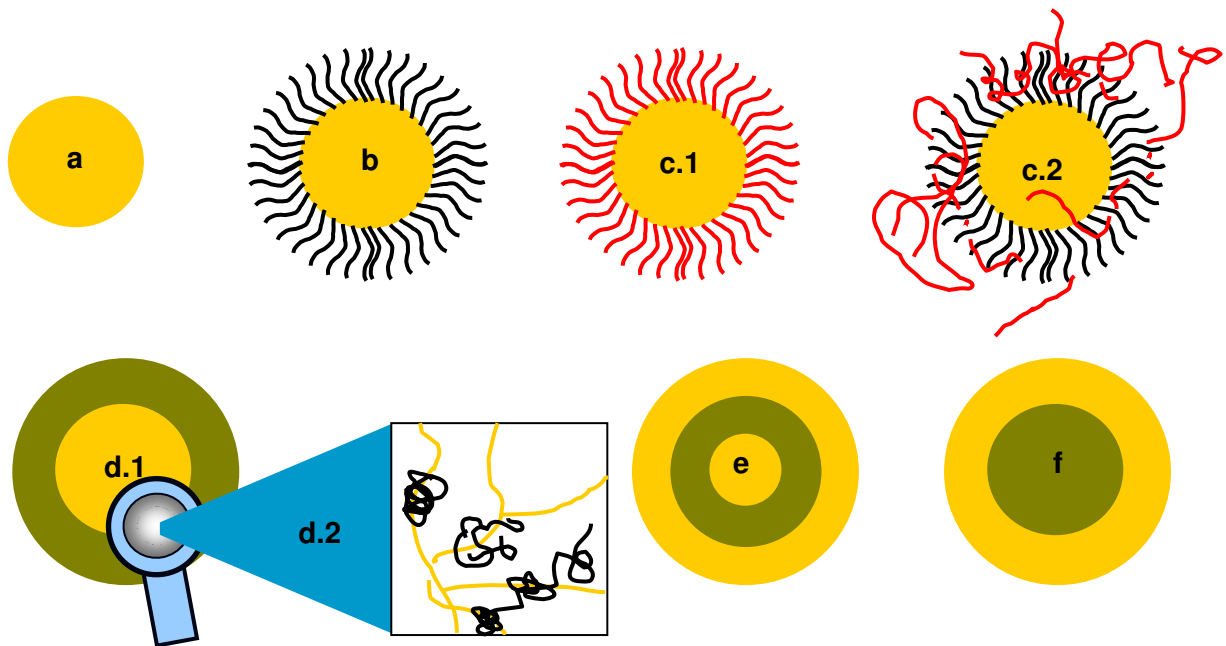


Abb.21: Partikeldurchschnitte verschiedener Morphologie für die Modifizierung von Thermoplasten (Abkürzungen s. Text u. Abkürzungsverzeichnis B)

- a RP
- b RCGS mit Bürstenschale
- c.1 RCGS mit chemisch reaktiver Bürstenschale
- c.2 RCGS mit Bürstenschale und adsorbierten chemisch reaktiven Polymerketten
- d.1 RCGS mit vernetzter Schale
- d.2 RCGS mit Kern als IPN
- e MLP
- f GCRS (inverses Partikel)

3.2 Poly(3-hydroxybuttersäure) und Polyhydroxy(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure)

Die Polymere **Poly(3-hydroxybuttersäure)**, **PHB**, auch *Poly(3-hydroxybutyrat)* genannt, und **Poly(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure)**, **PHBV**, auch *Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat)* genannt, gehören zur Gruppe der Polyalkanoaten (aliphatische Polyester) und können sowohl synthetisch als auch biologisch durch Bakterien hergestellt werden (3.2.1). Sie sind biokompatibel und biologisch abbaubar (3.2.2). Daher sind sie für die Medizin von großem Interesse (3.2.2 und 3.2.3). Aufgrund ihrer hohen Kristallinität ist ihre Steifigkeit recht hoch, ihre Zähigkeit jedoch gering (3.2.1). Um bessere mechanische Eigenschaften und eine bessere biologische Aktivität sowie Biokompatibilität zu erhalten, werden die Polymere oft mit anderen Materialien vermischt oder chemisch modifiziert (3.2.3).

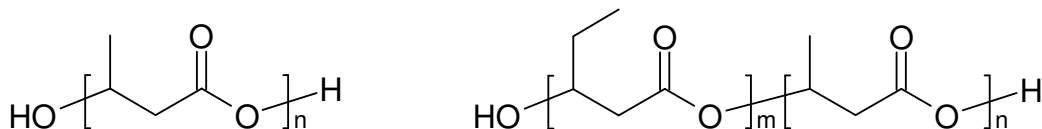


Abb.22: Chemische Strukturformeln von PHB (links) und PHBV (rechts)

3.2.1 Herstellung und Eigenschaften

PHB wurde bereits 1925 von Lemoigne entdeckt und aus dem Bakterium *Bacillus megaterium* isoliert [93]. Es kann von verschiedenen Bakterienstämmen wie *Bacillus megaterium*, *Alcaligenes eutrophus* und *Protomonas extorquens* gebildet werden. Ein Verfahren zur Gewinnung fermentiertem PHB wurde bereits in den sechziger Jahren eingehend studiert [94] und industriell erstmals von der Fa. Imperial Chemical Industries, ICI, angewandt [95]. Von der Firma Zeneca Bio Products war es kommerziell unter dem Handelsnamen BIOPOLTM erhältlich. Als Rohstoff werden Stärke, Glucose oder Lactose verwendet. Die Bakterien des Stamms *Alcaligenes eutrophus* verwenden diese Rohstoffe zusammen mit Phosphaten und stickstoffhaltigen Substanzen wie Ammoniumsalze als Nahrung und verdauen sie im

Zellinneren (Abb.23). Dabei vermehren sich die Bakterien. Des Weiteren werden kaum noch phosphat- und stickstoffhaltige Nahrungsquellen zugeführt, wobei sich der Stoffwechsel der Bakterien auf die Produktion von PHB umstellt. Nun wird PHB im Zellinneren bis zu einem Gewichtsanteil von 70 Prozent angereichert. Bei diesem Gehalt an PHB sterben die Bakterien, und die Masse wird zur Aufarbeitung aufgeschlossen und gereinigt. Isolierte Lemoigne das PHB durch Extraktion mit Chloroform als Lösungsmittel, wird bei der industriellen Gewinnung die tote Bakterienmasse mit einer wässrigen Lösung aus Natriumhypochlorid, NaOCl, oxidiert und gelöst und anschließend mit Wasser gewaschen. Eine weitere Methode ist die Behandlung mit Enzymen [96]. Ein weiteres Verfahren beschreibt die Verwendung des Stamms *Protomonas extorquens*, der sich neben phosphat- und stickstoffhaltigen Nährstoffen von Methanol als Kohlenstoffquelle ernährt [97]. In jüngerer Zeit beschäftigt man sich mit der Herstellung von PHB durch Hefen [98]. Alternativ kann PHB auf chemisch synthetischen Wegen hergestellt werden [99]. Solches PHB ist ataktisch [100]. In jüngerer Literatur wird auch die Synthese isotaktischen PHB durch eine ringöffnende Polymerisation von (R,R,R)-4,8,12-Trimethyl-(1,5,9-trioxacyclododecy-2,6,10-trion), einem cyclischen Trimeren des HB beschrieben [101].

PHBV ist ein Blockcopolyester aus HB armen PHV-Blöcken und HV armen PHB-Blöcken. Die Verfahren zur Herstellung von PHBV unterscheiden sich von den biologischen Verfahren im Wesentlichen dadurch, dass bei der Wegnahme der anderen Nahrungsquellen weitere Kohlenstoffsubstanzen zur Stärke, Glucose oder Lactose zugeführt werden, aus denen die PHV-Anteile im Copolyester produziert werden. Ferner wird bei Einsatz von Fruktose und Valerinsäure ein weiteres Bakterium Namens *Ralstonia eutropha* erwähnt [102]. In dieser Literatur wird darüber hinaus eine mathematische Modellierung der Copolymerisation zu Blöcken aus HV und HB präsentiert. Außer HV können auch andere Esterbausteine eingeführt werden, deren Kette zwischen 3 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Für den Einbau von Ketten mit über 5 Kohlenstoffatomen müssen andere Stämme wie *Pseudomonas oleovorans* verwendet werden [103]. Selbst wenn der gleiche Bakterienstamm und die gleiche Stärke verwendet sowie die gleiche Bruttemperatur und Brutzeit angewandt werden, ist identisches PHBV mit gleichem Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung sowie gleichem Aufbau der Polymerblöcke in den Polymerketten schwer reproduzierbar. Daher ist darauf zu achten, für

wissenschaftliche Untersuchungen stets das PHBV einer und derselben Charge zu verwenden und nicht die Charge während einer Versuchsreihe zu wechseln, auch dann nicht, wenn Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung ähnlich sind, da sich die Zusammensetzung der PHB- und PHV-Blöcke verschiedener Chargen oft unterscheidet. Mit einem dem zum Bakterium *Salmonella enterica* Serovar *Typhimurium* beigefügten Gen *prpE*, welches für die Produktion des *Propionyl-Coenzym A* verantwortlich ist, kann PHBV kontrolliert hergestellt werden [104].

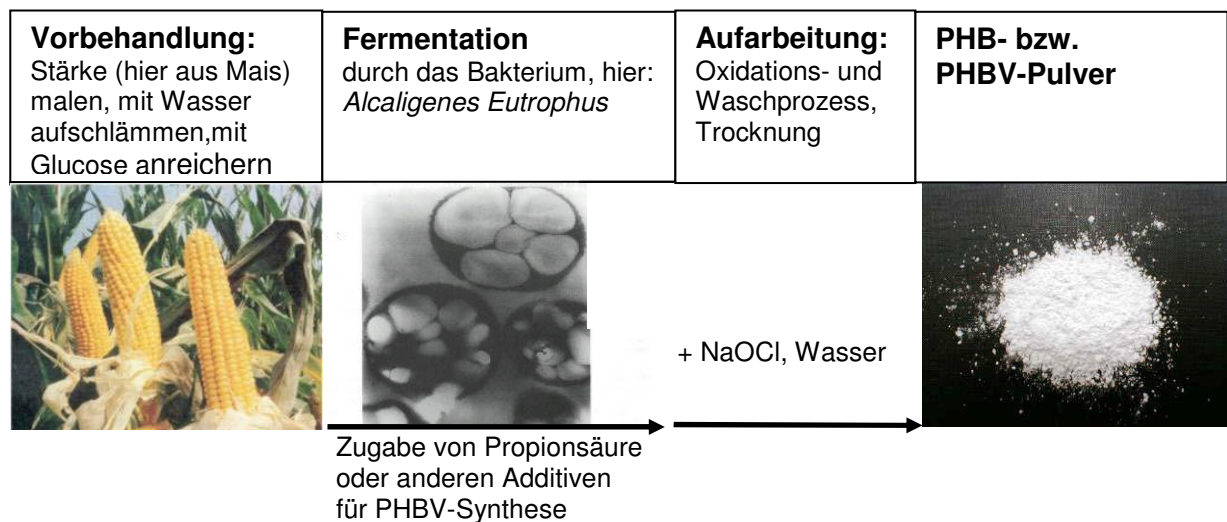
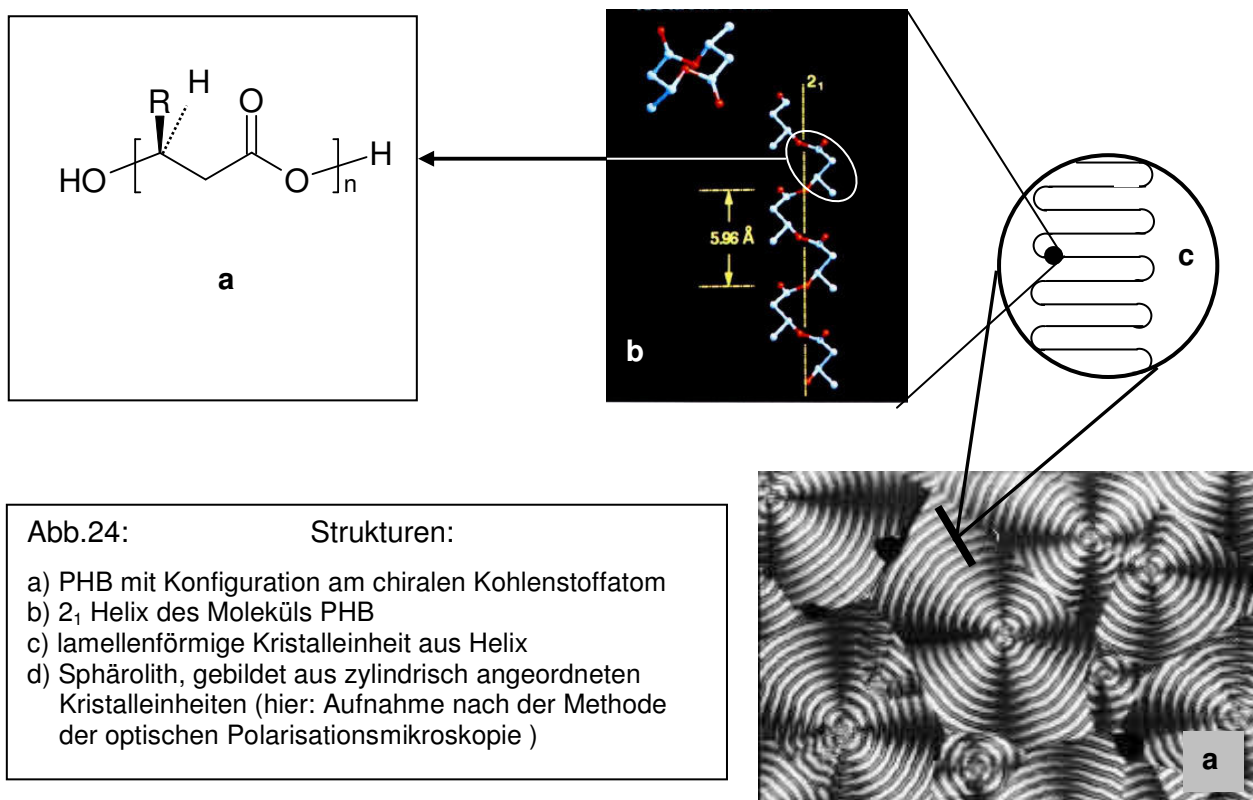


Abb.23: Herstellungsverfahren für PHBV

PHB ist ein Thermoplast, der je nach mittlerer Molmasse und Molmassenverteilung Kristallinitäten zwischen 60 und 70% aufweist und im Bereich zwischen 170 und 180°C schmilzt. Erkalte PHB ohne weitere Einflüsse, bilden sich Sphärolithe, Kristalle, die aus zylindrisch angeordneten Lamellen aufgebaut sind (Abb.24). Die Elementarzelle so kristallisierten PHB ist orthorombisch und hat die Gitterkonstanten $a = 0.567$, $b = 1.320$, $c = 0.596$ [105]. Die Konfiguration der Moleküle ist eine 2_1 Helix. Diese spiralförmige Konfiguration ergibt sich, da das tertiäre und chirale Kohlenstoffatom im PHB rectus konfiguriert ist, die Methylgruppen also isotaktisch angeordnet sind. Der Aufbau vom Molekül bis zum Sphärolithen ist in Abb.24 bildlich dargestellt. Die Helix wird durch Wechselwirkungen von den Carbonylgruppen mit den Methylgruppen stabilisiert [94].



Hinsichtlich der Schmelztemperatur, Kristallinität und Zugfestigkeit ($\sigma_{\max} \approx 40 \text{ MPa}$) ist PHB mit isotaktischem PP zu vergleichen [106]. Sein Young-Modul ist aufgrund der starken Wechselwirkungen in der Helix mit $E = 3.5 \text{ GPa}$ relativ groß, das Material also recht steif. Wegen der Sphärolithe ist es allerdings sehr spröde: Die Dehnbarkeit bis zum Zerreißen ist außerordentlich niedrig und beträgt nur das 0,015-fache des isotaktischen PP, das 0.06-fache des *Polyethylenterephthalates*, **PET**, einem in der Textilindustrie weit verbreiteten Polyesters und ein Zehntel des bereits als spröde bezeichneten Nylon-6,6. Die Dichte von PHB und PHBV in der Schmelze ist ca. 1.25 g cm^{-3} [106]. Da PHB sehr kristallin und dicht ist, ist seine Wasseraufnahme mit 0.2 Gewichtsprozent im dynamischen Gleichgewicht für seine Hydrophilie äußerst niedrig. Bei PET beträgt sie das Doppelte. Somit ist auch die Gasdurchlässigkeit von PHB sehr gering, größer jedoch bei PHBV. Beide Polymere lösen sich in chlorierten Lösungsmitteln, wie Dichlormethan oder Trichlormethan, langsam auf. Auch in 2,2,2-Trifluorethanol, was mit Wasser gut mischbar ist, lösen sich die Polymere. Die Glas- (Erweichungs-)temperatur der amorphen Bereiche liegt mit $T_G \approx 4^\circ\text{C}$ unterhalb der Raumtemperatur, weshalb PHB je nach Verarbeitung wie z.B. nach dem Spinnen von Fäden und nach dem Erkalten noch Tage nachkristallisieren kann, obwohl die Polymerketten durch den Spinnprozess in Fadenrichtung gestreckt und

ausgerichtet worden sind. In Lösung mit Chloroform weist PHB eine große Persistenzlänge auf, die ein Maß für die Flexibilität der Polymerketten bzw. für die Kompaktheit der Knäuelstruktur ist, was aufgrund der Helixstruktur und der oben beschriebenen Wechselwirkungen nicht wundert [107].

Je nach Gehalt an HV-Bausteinen im PHBV können die Eigenschaften modifiziert werden. Je höher dieser ist, desto flexibler (dehnbarer, weniger steif) wird er, was sich durch kleinere Moduln zeigt. Darüber hinaus nimmt das Maß der Dehnbarkeit zu, und das Copolymer ist elastischer (weniger spröd). Bei einem Anteil von mehr als 70 mol% nimmt die Elastizität wieder ab [106]. Wird das Copolymer durch Bausteine längerer Kohlenstoffketten sterisch anspruchsvoller, sinken Glas- und Schmelztemperatur.

PHB und PHBV sind thermisch instabil und chemisch gegen Säuren und Laugen unbeständig. Auch in Wasser zersetzt es sich besonders bei höheren Temperaturen mit der Zeit durch Hydrolyse, wodurch Esterbindungen gespalten werden (Abb.25) [108-110]. Besonders das tertiäre Kohlenstoffatom ist bei erhöhten Temperaturen bei Einwirkung von Luftsauerstoff oxidationsempfindlich, wodurch sich PHBV an Luft oberhalb der Schmelztemperatur der HB-armen PHV-Blöcke oxidativ abzubauen beginnt. Auch unter Ausschluss von Sauerstoff zersetzt sich PHB und PHBV oberhalb der Schmelztemperatur des PHB bzw. der ca. 20°C niedriger schmelzenden HV-Blöcke im PHBV [16]. Bevorzugt an den tertiären Kohlenstoffatomen kommt es zu einer β -Spaltung, die durch die Bildung einer zur Carboxylgruppe konjugierten C=C- π -Bindung, eines Michael-Moleküls, begünstigt ist (Abb.26).

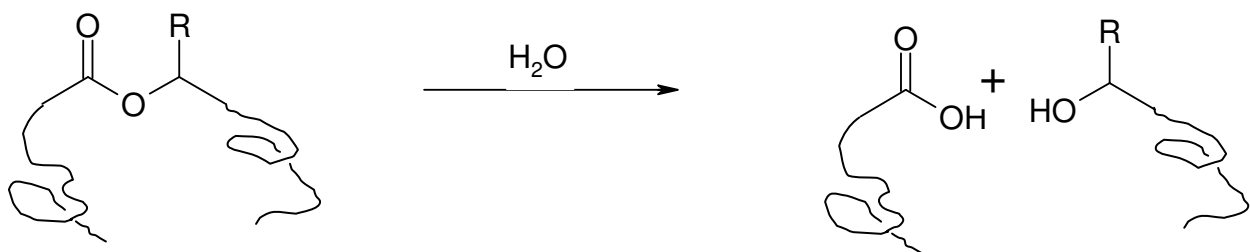


Abb.25: Allgemeine Hydrolysereaktion von PHB und PHV. Katalytisch wird diese durch H^+ oder OH^- durch Säuren bzw. Laugen beschleunigt.

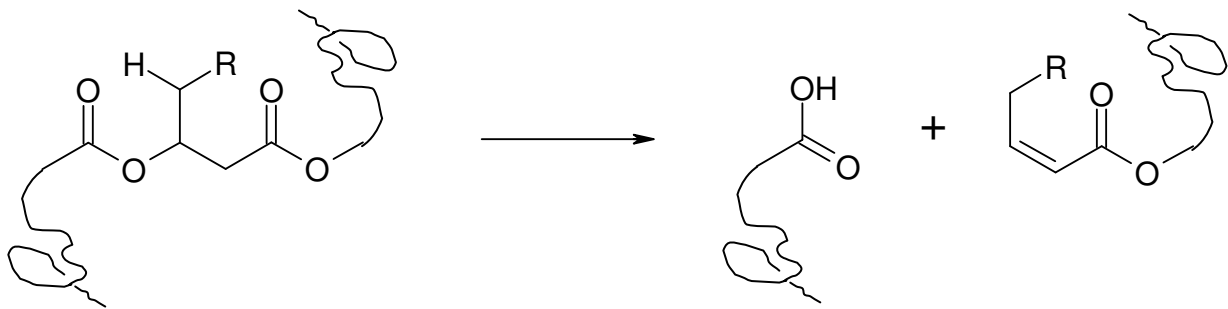


Abb. 26: β -Spaltung bei erhöhten Temperaturen oder γ -Strahlung unter Sauerstoffausschluss oder als Nebenreaktion zur Oxidation

PHB und PHBV ist auch durch γ -Strahlung spaltbar, wobei dieselben Spaltprodukte wie in Abbildung 26 entstehen. Auch hier bilden sich die Spaltprodukte über einen sechsgliedrigen Ringzustand [111]. Die Bestrahlungsmethode ist allgemein bekannt und wird häufig eingesetzt, um die entstandenen C=C- π -Bindungen der gespaltenen Segmente untereinander zu vernetzen. Allgemein thermische Zersetzungserscheinungen von PHB treten bereits oberhalb 130°C auf [108].

3.2.2 Biologischer Abbau und Biokompatibilität

Ein Polymer, welches auf biologischem Weg durch Bakterien produzierbar ist, ist durch andere Bakterien oder Schimmelpilze biologisch wieder abbaubar. PHB und PHBV werden zum Beispiel von *Pseudomonas lemoignei* oder *Alcaligenes faecalis* abgebaut [112,113]. Selbst acryliertes PHBV, an dem Chitosan und Chitooligosaccharide gepfropft worden sind, wurde durch die Bakterien *Escherichia coli*, welches sich auch im Dünn- und Dickdarm von Warmblütlern anzutreffen ist, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* sowie *Alcaligenes faecalis* abgebaut, wenngleich langsamer als reines unbehandeltes PHBV. Auf PHBV gepfropfte Acrylate beschleunigen sogar den Abbau durch *Alcaligenes faecalis* [114]. Durch diese Stämme werden Enzyme, die *Depolymerasen* gebildet, die den Polyester stufenweise hydrolisieren. Untersuchungen an 3-Hydroxy-Copolymeren auf der Basis von PHB ergaben, dass die Abbaugeschwindigkeit mit zunehmender Größe der Seitenkette am chiralen Kohlenstoffatom abnimmt [115]. Der biologische Mechanismus, in dem PHB in Zeiten von Nährstoffmangel in Bakterien angereichert und in Zeiten ausgeglichenem Nährstoffangebots wieder abgebaut wird, ist zum

Beispiel am Bakterium *Zoogloea ramigera* erforscht und in der Literatur übersichtlich dargestellt worden [106]. Die Schritte sind im in Abbildung 27 grob skizziert. Für PHBV gilt das gleiche Prinzip unter der Verwendung von Valerinsäure (Pentansäure), Propansäure oder anderen Bausteinen, was vom Bakterienstamm abhängig ist.

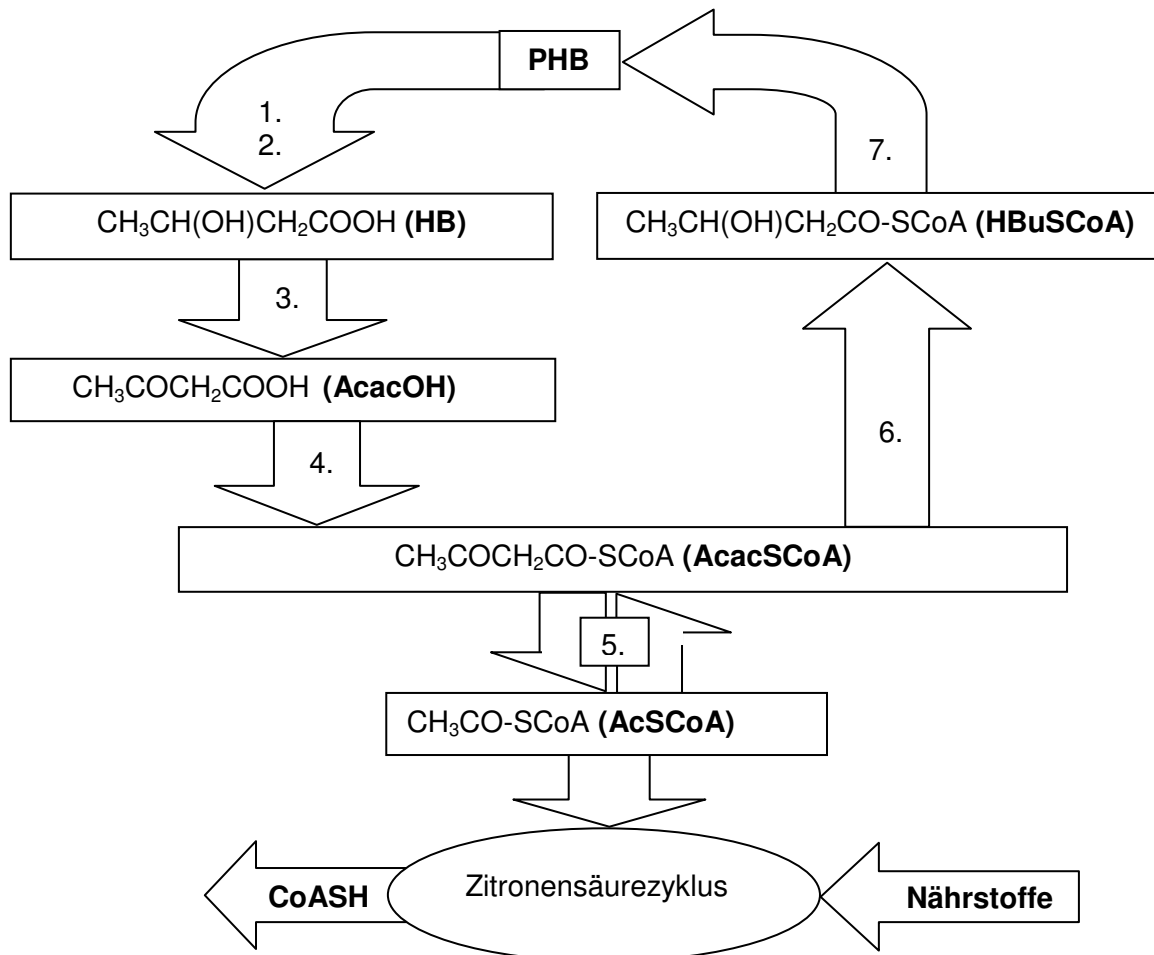


Abb.27: Zyklischer Metabolismus von PHB in *Zoogloea ramigera*

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1. Depolymerase | 5. 3-Ketothiolase |
| 2. Dimerhydrolase | 6. Reduktase |
| 3. Dehydrogenase | 7. PHB-Synthase |
| 4. Acac-SCoA-Synthase | |

Wie in Abbildung 27 ersichtlich, sind mehrere Enzyme am Abbau von PHB beteiligt. Eine entscheidende Rolle kommt dabei dem von den Enzymen verwendeten Hilfsstoff *Coenzym A*, *CoASH*, zu. Im letzten Verwertungsschritt wird *Acetyl-Coenzym A*, *Ac-SCoA*, gespalten, das freie *CoASH* dem Kreislauf wieder zugeführt

und die Acetylgruppe im *Zitronensäurezyklus* zur Energiegewinnung und Herstellung von *Adenosintriphosphat*, *ATP*, aus *Adenosindiphosphat*, *ADP*, zur Verfügung gestellt. Wird die Zufuhr von phosphor- und stickstoffhaltigen Substanzen unterbunden, kann im Zitronensäurezyklus CoASH nicht weiter verwertet werden, und die Konzentration an AcSCoA nimmt zu, wodurch das Enzym *3-Ketothiolase* aktiviert wird, welches nun AcSCoA abbaut und CoASH freisetzt. Dabei wird jedoch unter Kondensation zweier AcSCoA-Moleküle ein höhermolekulares Molekül *Acetoacetyl-Coenzym A*, *AcacSCoA*, gebildet, aus dem unter anderem aufgrund eines Überschusses des *Elektronenlieferanten NADPH* aus dem Zitronensäurezyklus in zwei weiteren Schritten das Monomer HB und schließlich das Polymer PHB aufgebaut und gespeichert wird.

Unter aeroben Bedingungen wird die abgespaltene Acetylgruppe im Zitronensäurezyklus vollkommen verwertet mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt, was zusätzlich der Energiegewinnung, zur Synthese von ATP aus APD dient. Unter anaeroben Bedingungen jedoch wird diese Acetylgruppe als Essigsäure abgespalten. Dieser Prozess erfordert Energie. Die Differenz der Energiebilanz wird durch verstärkten Abbau von PHB ausgeglichen. Also erfolgt der Abbau von PHB unter anaeroben Bedingungen schneller als unter aeroben [106].

Zur Zersetzung von PHB und PHBV liegen bereits zahlreiche Berichte vor. In Komposten mit biologisch aktiviertem Schlamm zersetzen sich Copolyester wie PHBV schneller als in Gewässern [116]. Die Zersetzungsgeschwindigkeit in tropischen Küstengewässern wurde an Blends aus PHBV und Stärke experimentell ermittelt und ein halb mathematisches – halb empirisches Modell aufgestellt, mit dem auf die Zersetzungsgeschwindigkeit und Lebensdauer der individuellen Polymere geschlossen werden kann [117]. Ferner wurde gezeigt, dass die von der Zersetzung der Stärke entstandenen Glukosebausteine die Zersetzung des PHBV verzögern.

Strukturdefekte in Polymermischungen beschleunigen den Abbau der biozersetzbaren Komponenten [118]. So erfolgt zum Beispiel der Abbau von PHBV in Blends mit Sojabohnenöl und epoxidiertem Sojabohnenöl, das an den ungesättigten Kohlenstoffbindungen des unbehandelten Öls epoxidiert wurde, in der Hälfte der Zeit im Verhältnis zum reinen PHBV unter gleichen Bedingungen der Kompostierung [119]. Weist das Material homogene Strukturdefekte, wie zum Beispiel durch schlechte Adhäsion zwischen beiden Mischungskomponenten, auf, d.h. es liegen keine lokalen Strukturdefekte vor, so zersetzt sich die PHBV-Matrix gleichmäßig und

schneller [120]. Je größer die Strukturdefekte sind, desto schneller wiederum erfolgt die Zersetzung. Bei Polymermischungen mit PS, welches absolut inkompatibel mit der PHBV-Matrix ist und kugelförmige Domänen bildet, sind die Strukturdefekte lokal auf die Phasenübergänge beschränkt.

Ein biologisch synthetisiertes und wieder abbaubares Polymer muss aber keineswegs auch biokompatibel sein. Ein Polymer ist biokompatibel, wenn es mit einem gegebenen Organismus oder biologischem System in Wechselwirkung treten kann, ohne dabei Schaden anzurichten. Dazu müssen mehrere Kriterien erfüllt sein. Eine Grundvoraussetzung ist, dass das Polymer nicht giftig, gesundheitsschädlich, reizend oder ätzend wirkt. Darüber hinaus muss gleiches für die Abbauprodukte des Polymeren gelten, sofern sich dieses mit der Zeit im System zu zersetzen beginnt. Ferner darf zum einen die Funktion des Organismus oder des biologischen Systems nicht beeinträchtigt oder gar außer Kraft gesetzt werden, und zum anderen muss der Organismus den Fremdkörper akzeptieren, ohne diesen zum Beispiel durch Antikörper abzuwehren, wodurch entweder das Polymer geschädigt würde oder allergische Reaktionen bis hin zu erhöhten Temperaturen und Kreislaufkollaps auftreten könnten. Die Erfüllung all dieser Kriterien für eine Biokompatibilität hängt abgesehen vom Polymer auch vom biologischen System bzw. dem Organismus ab. Zum Beispiel kann ein menschlicher Körper auf den Fremdkörper anders reagieren als der Körper einer Ratte oder eines Schweins. Außerdem ist die Lokalität von Bedeutung, in der das Polymer eingesetzt werden soll. Im Magen herrschen aufgrund des pH-Wertes zum Beispiel andere Bedingungen als im Blut. Dies kann sich unterschiedlich auf die Zersetzung und damit auf die Entstehung verschiedener Zersetzungsprodukte auswirken, die eine allergische Reaktion hervorrufen können oder ebenfalls biokompatibel sind. Neben chemischen Bedingungen spielen auch biochemische Faktoren der Lokalität wie die Gegenwart verschiedener Enzyme, Bakterien oder Hormone eine Rolle, die das Polymer unterschiedlich beeinflussen können und unterschiedlich auf das Polymer reagieren bzw. mit ihm harmonisieren.

Biokompatible Materialien finden in der Medizin als Implantate, Gewebeträger oder in Medikamentsystemen Einsatz. Bei Bedarf vorübergehender Implantate ist die biologische Zersetzung des Polymeren von Vorteil, da somit ein weiterer operativer Eingriff zur Entfernung des Implantats entfällt. Außerdem können Heilungsprozesse mit dem zunehmenden Abbau des Implantats unterstützt werden, indem es

allmählich an Festigkeit, Härte, Steifigkeit und anderen Materialeigenschaften einbüßt. Schließlich erzeugen resorbierbare Implantate keine Artefakte in bildgebenden Verfahren, wie zum Beispiel der Kernspintomographie [121].

Sind Polymere biokompatibel und biologisch abbaubar, können sie auch als Gewebeträger für Zellkulturen dienen. Diese Methode wird *Tissue Engineering* genannt und als extrakorpuläre Züchtung von Gewebe umschrieben. Dabei dient das Polymer als Trägermaterial für Zellkulturen, die gezüchtet werden und ein neues Zellgewebe bilden. Dies ist für die Regenerierung bei amputierten Gliedmaßen, dem Ersatz von ausgefallenen Organen oder der Heilung von Knochenbrüchen von Nutzen. Dadurch würden auch die Probleme gelöst werden, die sich bei der herkömmlichen Transplantation von Spenderorganen ergeben. Zum einen besteht oft ein Engpass von geeigneten Spenderorganen. Zum anderen kann selbst nach der Implantation eines geeigneten Spenderorgans eine physiologische Abwehrreaktion des Patienten eintreten und das Implantat wieder abgestoßen werden. Beim Tissue Engineering können jedoch die körpereigenen Zellen verwendet werden, die genetisch identisch sind, weshalb eine Abstoßung auszuschließen ist. Erste Untersuchungen wurden mit Polyestern durchgeführt, die sich binnen zwei Wochen zersetzten. Sie wurden an Knorpeln, Knochen und Leber untersucht [122]. PHBV eignet sich für die Züchtung von Knochengewebezellen, zur Regeneration von Knochengewebe bei Knochenverlust, Knochenabbau oder verlangsamte selbständige Regeneration durch Krankheiten [123-125]. Um ein optimales Zellwachstum zu garantieren, wird die Matrix modifiziert und der Umgebung angeglichen. Für die Regeneration von Knochen enthält das PHBV Hydroxyapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), welches zusammen mit Collagen und Wasser ein wichtiger Bestandteil der harten, festen und zugleich zähen Knochen ist [123]. Da PHBV keine reaktiven Gruppen besitzt, werden an der Oberfläche reaktive Hydroperoxidgruppen durch Behandlung mit Ozon eingeführt. Diese Gruppen dienen als Initiatoren für die Pfropfung (Grafting) mit Oligomeren aus Acrylsäure oder Methacrylsäure. Die freien Säuregruppen der hydrophil modifizierten Oberfläche werden nun mit Chitosan, Chitooligosacchariden oder dem Protein Collagen verestert [114,126].

In Medikamentsystemen wirken Polymere als Transportmaterial für Wirkstoffe. Solche Systeme heißen **Drug Delivery Systems, DDS**. Hierzu finden Polylactide, Polycaprolactone, Polyorthoester, Polyphosphatester und andere sowie das PHB Verwendung. Das Polymer kann mit dem flüssigen Wirkstoff gequollen sein. In

diesem Fall dient es als Matrix. Am häufigsten handelt es sich um winzige runde und hohle Polymerpartikel, die mit dem Wirkstoff gefüllt sind [127]. Nach oraler Einnahme oder Injektion sollen die Wirkstoffe noch vor ihrer Freisetzung an bestimmte Stellen des Körpers transportiert werden. Ebenso ist die Abgabe des Wirkstoffes an den Organismus kontrollierbar, indem über eine Zeit hinweg kleine Mengen des Wirkstoffes vom Körper resorbiert werden, bis der Wirkstoff aufgebraucht ist. Dann erst ist eine erneute Einnahme oder Injektion erforderlich. Ideal wäre dazu eine *Diffusionskinetik nullter Ordnung*, bei der eine kontinuierliche Diffusion des Wirkstoffs stattfindet. Kinetische Untersuchungen zeigten jedoch, dass die Diffusionskinetik sphärischer Matrixsysteme nicht linear ist und von Parametern der Matrix abhängig ist, die sich unter anderem während der Diffusion ändern [128]. Ein mögliches Einsatzgebiet für PHBV ist die Bereitstellung von Insulin für Diabetiker, bei der die Freisetzung über die Glukosekonzentration im Blut reguliert wird [129]. Ein weiteres Einsatzgebiet kann in Zukunft die Anwendung eines DDS mit PHBV am Menschen bei Unterleibsoperationen sein, bei denen die Gefahr einer Unterleibsadhäsion besteht, die zu Darmverstopfungen und bei Frauen zu Unfruchtbarkeit führen können. In Tierversuchen mit Ratten wurden daher bei einem operativen Eingriff in das Bauchfell mit Streptokinase gefüllte PHBV-Hohlpartikel in die Wunde eingebettet. Das PHBV dient bei dieser Anwendung nicht nur zur langsamen Abgabe des Wirkstoffs gegen die Unterleibsadhäsion, sondern unterstützt die Streptokinase durch seine anti-adhäsiven Eigenschaften [130].

3.2.3 Einsatzgebiete und Verarbeitung

PHBV wird meist als Schmelze (3.1.2) oder in Lösung chlorierter Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan oder Trichlormethan, verarbeitet. Es wird extrudiert, geknetet, gepresst, gefriergetrocknet, mit Füllstoffen oder anderen Polymeren gemischt oder chemisch modifiziert.

PHBV-Schäume werden durch Gefriertrocknung von PHBV-Lösungen in Trichlormethan nach anschließender Zugabe von Essigsäure für DDS mit dem Pharmazeutikum *Tetracyclin Hydrochlorid* hergestellt [131]. Im Zusammenhang mit der Wechselwirkung zwischen Matrix und Wirkstoff ist die Geschwindigkeit der Wirkstoffaufnahme und -abgabe umgekehrt proportional. Über die Konzentration der

PHBV-Lösung wird die Porengröße der PHBV-Matrix kontrolliert. Höhere Konzentrationen führen zu kleineren Poren und damit zu einer verzögerten Aufnahme als auch Abgabe des Wirkstoffs.

Für den Einsatz als DDS wurden hohle kugelförmige Partikel aus kurzkettigem PHBV ($M_w = 70 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 2.5$) synthetisiert [132]. Zu einer Lösung von PHBV in einer Mischung aus Chloroform und Toluol wird eine wässrige Lösung des Emulgators CTAB zugegeben und im Ultraschall dispergiert. Die in der organischen Phase dispergierten Wassertröpfchen enthalten an ihrer Oberfläche den Emulgator. Beim Alterungsprozess schließen die Polymerketten die Wassertröpfchen ein, was durch das schnellere Verdampfen des Chloroforms beschleunigt wird. Nach diversen Reinigungsverfahren werden die Partikel getrocknet. Gleiche Prozeduren wurden auch für hohle Polymerpartikel aus PS und dem ebenfalls biokompatiblen Poly(D,L-lactid-co-glycosid) durchgeführt.

Zur Synthese von gepfropftem PHBV muss entweder eine chemische Vorbehandlung durchgeführt werden, um reaktive Gruppen einzuführen, oder es kann *in situ* eine Pfropfung von anderen Polymeren mit Peroxidinitiatoren durchgeführt werden. Zur letzten Variante wurde PHBV mit **Poly(phenylvinylketon)**, **PPVK**, gepfropft um den biologischen und photochemischen Abbau zu beschleunigen [133].

In anderen Arbeiten wurde versucht, PHBV an seiner Oberfläche zu modifizieren, um die Biokompatibilität and biologische Aktivität durch das Immobilisieren von Lipiden, Aminosäuren, Collagen oder Chitin zu steigern (vergl. 3.2.2) [114,126]. Auch Immobilisierungen mit Glucose und anderen Zuckern bzw. deren Oligomere wären denkbar. Nach einer Ozonbehandlung befinden sich reaktive Hydroperoxidgruppen an der Oberfläche, an denen in einem darauf folgenden Schritt PMA- oder PAA- Seitenketten polymerisiert werden, die vom Substrat aus wachsen (*Grafting From*). Die Initiierung kann thermisch oder als Redoxsystem durch Zugabe sauer katalysierter Eisen-(II)-ionen erfolgen. An die freien Säuregruppen der bürstenartigen Oberfläche können nun weitere Moleküle mit Amino- oder Hydroxygruppen angebunden werden.

Durch Copolymerisation wurde aus fragmentiertem PHBV und epoxidiertem Sojabohnenöl ein Kammpolymer hergestellt [119]. An jede der im Öl vorhandenen drei epoxidierten ungesättigten Fettsäuregruppen des Glycerinesters werden PHBV-

Moleküle über ihre freien Säuregruppen gepropft, wobei an jede Säuregruppe des PHBV zwei Epoxidgruppen reagieren können. Auf diese Weise entstehen Ether- und Estergruppen.

2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-propan und p-tert.-Butylphenol, **TBP**, wirken als Weichmacher in PHBV, werden aber als solche noch nicht in der Kunststoffindustrie verwendet. Untersuchungen an solchen Mischungen zeigten, dass die Viskosität beim Mischungsprozess geringer war [134]. Die Kristallinität von PHBV wird durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Hydroxygruppen der Phenole und der Carbonylgruppen im PHBV beim Erkalten herabgesetzt, was durch FT-IR Spektren belegt ist. Bei einem Masseanteil von 50 Gew% wurde nachgewiesen, dass eine Kristallisation unterbunden werden kann. Des Weiteren ist bei Mischungen mit TBP eine Senkung der Glas temperatur möglich. Mechanische Untersuchungen sind nicht vorgenommen worden. Als polymerer Weichmacher wird in einer älteren Veröffentlichung bereits Poly(4-vinylphenol), **PVPh**, für PHB erwähnt, welches in jedem Verhältnis mit PHB mischbar ist [135]. Andere Hydroxyphenylgruppen enthaltene Füllstoffe, wie Lignocellulose, die aus ca. 50% Cellulose, 25% Hemicellulose und 25% Lignin, welches aus diesen Gruppen aufgebaut ist, können allerdings sogar die Keimbildung beschleunigen und die Kristallinität heraufsetzen .

Chemische Netzwerke aus PHBV wurden durch reaktives Mischen im Extruder mit 1 Gew% des Initiators **Dicumylperoxid**, **DCP**, bei 160 °C hergestellt [136]. ¹³C-NMR-Spektren zeigen, dass die Vernetzung an den tertiären Kohlenstoffatomen des PHBV stattfand, was die biologische Zersetzung mit dem Schimmelpilz *Penicillin sp* nicht beeinträchtigte. Während die Umwandlungstemperaturen einhergehend mit dem Kristallisationsgrad abnahmen, war kein Verlust der Steifheit (Young Modul) zu erkennen. Über die Fließgrenze von unvernetztem PHBV hinaus, bei dem es zu reißen beginnt, erwiesen sich die chemischen PHBV-Netzwerke bis zu einer 3-fachen Dehnung als stabil.

Eine physikalische Methode zur Vernetzung bietet die γ -Bestrahlung [137]. Die Polymerketten werden gespalten (s. 3.2.2) und die Spaltprodukte über die tertiären Kohlenstoffatome miteinander vernetzt. Dadurch sinkt zwar die Kristallinität, Sprödigkeit, Festigkeit und Steifigkeit nehmen wegen der chemischen Vernetzung zu, wie dies von Duroplasten bekannt ist.

Die Kristallinität von PHB und PHBV wird neben dem Molekulargewicht, der Molekulargewichtsverteilung und des Anteils an HV sowie des Vernetzungsgrades durch den Zusatz von Nukleierungsagentien wie Bornitrid (B_nN_n), Talk, Terbiumoxid (Tb_2O_3) und Lanthanoxid (La_2O_3) beeinflusst [138]. Die Effekte der Agentien auf die Nukleierung in solchen PHBV-Verbundstoffen nehmen in der oben erwähnten Reihenfolge ab. Die freie Energie der isothermen Kristallisation nimmt ab, wobei der Kristallisationsgrad steigt und sich perfektere Kristalle bilden. Dabei wurden Schmelzpunktserhöhungen bis zu 20°C erreicht. Das verwendete PHBV mit einem Anteil von 6.6 mol% HV und einem mittleren Molekulargewicht von $606 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ hatte vor der Verarbeitung einen Kristallisationsgrad von $\alpha = 55\%$ und wurde mit der Methode der Röntgendiffraktometrie, **XRD (X-Ray Diffractometry)**, bestimmt. Mit PHBV gleichen Kristallisationsgrades wurden mit dem Mineral Montmorillonit ($(Na,Ca)_{0.33}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$) Kristallisationsgeschwindigkeit, -temperatur und -grad heraufgesetzt [139]. Die Partikel wurden dispergiert, indem zunächst die Natriumionen gegen Hexadecyltrimethylammoniumionen des Emulgators **Cetryltrimethylammonium-bromid** ($(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N^+Br^-$), **CTAB**, ausgetauscht worden sind, um eine bessere Adhäsion mit dem PHBV zu gewährleisten. Diese modifizierten Partikel wurden nun in einer PHBV-Lösung im Ultraschall dispergiert und das Lösungsmittel verdampft.

Ferner wird von PHBV-Verbundstoffe mit sogenannten *Multi-Walled-Carbon-Nanotubes*, zylindrischen Stäbchen mit Längen im Mikrometerbereich und Dicken von einigen Nanometern, die aus mehreren Kohlenstoffschichten aufgebaut sind, berichtet [140]. Sie werden aus der Lösung hergestellt. Durch das Lösungsverfahren sind homogene Proben erhältlich, bei denen die Nanotubes unbeschädigt in der Matrix dispergiert sind. Mit der Weitwinkelröntgenstreuung, **WAXS (Wide Angle X-ray Scattering)**, wurde eine Steigerung der Kristallinität ohne Änderung der Kristallstruktur festgestellt. Daher ist der Verbundstoff unter Luftausschluss thermisch stabiler. Allerdings ist zu vermuten, dass solche Verbundstoffe äußerst spröde sind. PHBV erweist sich mit anderen Polymeren meist als schlecht mischbar. Die Mischbarkeit mit einigen anderen Polymeren ist in Tabelle 2 aufgelistet. Daher ist die Anwendung von Polymermischungen aus PHBV stark begrenzt. Ausführliche Untersuchungen der Mischbarkeit von PHBV mit **Poly(styrol-co-acrylnitril)**, **PSAN**, wurden auf dem Gebiet der Kristallisationskinetik durchgeführt, indem die Änderung der Avramikonstante und des Formfaktors in der Avramigleichung sowie die

Änderung der Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Blends diskutiert ist [141]. Die sehr schlechte Mischbarkeit der Komponenten ist durch konstante Schmelz- und Glastemperaturen des PHBV bewiesen. Durch die kleineren Avramikonstanten in den Blends wird auf eine langsamere Nulkeierungsgeschwindigkeit im PHBV-Anteil geschlossen.

HV-Anteil / mol%	Polymer1)	Verarbeitungsform2)	Mischbarkeit	Literaturstelle
12.0	PLLA	Lösung	keine	123
Keine Angabe	EC	Lösung	Ja, wenn 60 : 40	144
Kein Einfluss	PHEMA	*	Keine	145
0.0	PCL	Schmelze	Keine	146
22.0	PCL	Schmelze	Partiell	147
Kein Einfluss	PEA	Schmelze	Keine	146
Kein Einfluss	PS	Schmelze	absolut inkompatibel	120
0.0	PVPh	Schmelze	Gut	148
5.0	NBR	Lösung	kaum, aber kompatibel	142
8.0	PPC	Lösung	Etwas	148
8.0	Lignocellulose	Schmelze	Keine	149

Tab.2: Mischbarkeit von PHB bzw. PHBV mit einigen Polymeren

- 1) s. Text oder Abkürzungsverzeichnis im Anhang
 - 2) aus der Lösung mit anderen Polymeren durch Verdampfen o.ä. des Lösungsmittels / nach dem Mischungsprozess in der Schmelze
- * Hinweis s. Literaturstelle; dort: Herstellung eines IPN

Auch mit dem Poly-2-hydroxyester *Poly(L-laktosesäure)*, **PLLA** (**P**oly(**L**-lactose **a**cid)), ist PHBV nicht gut mischbar. Zum Beispiel zeigt sich nach dem Zusammenmischen von PHBV- und PLLA-Lösungen in Dichlormethan and anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels, dass sich die Komponenten separiert haben und zusammenklebende Partikel aus PHBV und PLLA sind, wohingegen aus reinen PHBV-Lösungen PHBV-Membranen produzierbar sind. Solche Blends sind zwar biokompatibel und biologisch abbaubar, aber wegen ihrer mechanischen Instabilität nicht für das Tissue Engineering zur Fixierung und Stabilisierung von Knochenbrüchen geeignet [124].

Polymermischungen mit dem Elastomer *Poly(acrylnitril-co-butadien)*, **NBR** (**N**itrile-**B**utadiene-**R**ubber), die aus PHBV- und NBA-Lösungen durch Fällung mit Methanol erhalten werden, sind bei einem Anteil von 20 Gew% NBR wesentlich

zäher [142]. Eine niedrigere Glasstemperatur weist auf eine gute Kompatibilität der beiden Komponenten hin. Mehr NBR führt zu niedrigeren Glasstemperaturen und Kristallisationsgraden. DSC-Messungen von Proben unterschiedlicher thermischer Geschichte zeigen, dass die Ausbildung der Kristalle im PHBV weniger perfekt ist und sich kleinere Kristalle bilden.

Ferner wurden auch isotaktisches PHBV mit chemisch synthetisiertem, ataktischem PHB gemischt [143]. Mit steigendem Anteil ataktischen PHB gehen die Kristallinität und die Dichte zurück. Die Materialien waren folglich weiter dehnbar und leichter. Allerdings verzögert ataktisches PHB auch den biologischen Abbau. Reines ataktisches PHB ist nicht abbaubar.

Weiter ist der Einfluss von Stärke mit einem Amyloseanteil von 70% diskutiert, die PHBV als kugelförmige Partikel beigemischt worden sind [150]. Messungen der Schlagzähigkeit ergeben, dass die Partikel aufgrund der schlechten Adhäsion mit der Matrix als Defektstellen wirken, an denen erhöhte Spannungen bei Belastung auftreten, und das Material weniger reißfest wird. Bessere Ergebnisse als mit reinem PHBV werden dagegen erhalten, wenn 2% Bis(tert.-butylperoxyisopropyl)-benzol zur Mischung hinzugegeben werden (*reaktives Mischen*). Die zugesetzte Menge des Peroxids beeinflusst nicht die biologische Zersetzung, die in den Kompositen schneller voranschreitet. Letztere Erkenntnis steht jedoch im Widerspruch zu Untersuchungen, bei denen eine langsamere Zersetzung von Mischungen aus PHBV und Stärke beobachtet wurde. Die Autoren nehmen als Ursache die Entstehung von Glukose, die durch den Abbau der Stärke entsteht, an [104]. Zur besseren Kompatibilität der Partikel mit der Matrix wurde auf Stärkepartikel PMA polymerisiert [151]. Dies ist durch ein Redoxsystem der Hydroxygruppen in der Stärke und einem zugesetzten Cer(IV)-salz in katalytischen Mengen möglich. Stärke adsorbiert bis zu 40 Gew% Wasser, und somit ist Wasser ein für Stärke üblicher Weichmacher. Die Adsorption von Wasser wird durch die Behandlung mit Cer(IV)-salz und durch die Modifizierung mit **Poly(ethylenglycol)methacrylat**, **P(EG)MA**, erhöht. PHBV nimmt hingegen ca. 1 Gew% Wasser auf. Da sich die Stärkepartikel mit Weichmacher wie Elastomerpartikel verhalten, erhöht sich die Zähigkeit im Verbundstoff bis um das Dreifache.

Um die schlechte Mischbarkeit von PHBV mit **Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)**, **PHEMA**, zu umgehen, wurden IPN durch Photopolymerisation mit ultravioletttem Licht

des Monomeren HEMA, welches in einer gequollenen PHBV-Matrix vorlag, hergestellt [145]. Die mechanischen Eigenschaften beider Materialien lassen sich auf diese Weise gut miteinander kombinieren. Es wird berichtet, dass der Young Modul bis um das 30-fache und die Reißspannung bis um das 10-fache im Vergleich zum PHEMA gestiegen sind, die IPN sich aber bezüglich ihrer viskoelastischen Eigenschaften wie PHEMA verhalten, welchen wesentlich zäher ist. So hergestellte Membranen interpenetrierender Netzwerke sind weniger porös als Membranen aus PHEMA. Im Gegensatz zu PHEMA sind keine Poren mehr zu erkennen, sondern Kanäle, was auf die physikalische Struktur eines IPN zurückzuführen ist. Solche Systeme könnten für die Heilung von Knochenbrüchen interessant sein, da das Material mechanisch besser beanspruchbar und PHEMA ebenfalls biokompatibel, allerdings nicht biologisch abbaubar ist.

Ein anderes Verfahren ist die Imprägnierung von PHBV durch Schmelzpressen, wie es an dem Gewebe von Ananasblättern durchgeführt worden ist [152]. Solche semi-IPN erweisen sich in longitudinaler Richtung als sehr feste, steife aber spröde Materialien, in transversaler Richtung zeigen sie rasches Versagen, und das Ananasgewebe wirkt sich nachteilig auf das PHBV aus.

PHBV mit biologisch schwer abbaubaren Abacafasern ist extrem reißfest. Durch die Vorbehandlung der Fasern mit Butansäureanhydrid und Pyridin wurde durch die bessere Adhäsion zwischen dem modifizierten Abaca und der PHBV-Matrix die Flexibilität solcher Komposite erhöht [153]. Abacafasern sind ca. 0.2 mm dick und stammen von der Pflanze *Abaca*, eines Faserbananenbaums.

3.3 Mikropartikel

3.3.1 Organische Polymerpartikel (Latex)

Organische Polymerpartikel in Dispersion, so genannte Latices, sind in der Polymerindustrie von großer Bedeutung und weit verbreitet. Die Synthesen, die zu solchen Produkten führen, sind thermisch leicht zu kontrollieren, und Gefahren, wie lokale Überhitzungen, die zu unkontrollierten Reaktionen führen und eine Gefahr mit sich bringen, sind unterbunden. Außerdem sind hohe Umsätze garantiert. Da das Dispersionsmittel meist Wasser ist, sind Verfahren zur Herstellung von Latex oft umweltfreundlich. Ferner ist das Produkt leichter zu verarbeiten: Zerkleinerungsoperationen, wie Granulierung, sind nicht notwendig. Je nach Beschaffenheit komplexerer Latices, können aufgrund der regelmäßigen und definierten sphärischen Gestalt und Größe solche Partikel auch direkt physikalische Verwendung, wie zum Beispiel in Sensorsystemen, finden.

Partikel, die nicht zu gewöhnlichen Kunststoffprodukten weiterverarbeitet werden, sondern bestimmte Funktionen übernehmen sollen, weisen eine komplexere Architektur auf. Es handelt sich um chemisch vernetzte Partikel, interpenetrierende Netzwerke, Partikel mit Kern-Schale-Struktur, Multischichtpartikel aus mehreren Schalen, gleich dem Aufbau einer Zwiebel, an ihrer Oberfläche mit chemisch reaktiven Gruppen funktionalisierte Partikel, hohle Partikel sowie Partikel mit adsorbierten Komponenten wie anorganische Materialien oder Enzyme. Hier soll eine knappe Übersicht über die verschiedenen Methoden gegeben werden, die zu modifizierten Partikeln, deren Oberflächen chemisch reaktiv sind und zu Partikeln mit Kern-Schale-Struktur führen.

3.3.1.1 Emulsionspolymerisation

Als Latex wird eine Dispersion von Polymerkugeln bezeichnet, die stabil im Dispersionsmittel verteilt sind. Je nach Herstellungsverfahren liegen die Durchmesser der Polymerkugeln im Bereich zwischen 50 nm und 500 µm. Zur Herstellung eines Latex werden generell Monomere, ein Dispersionsmittel oder Dispersionsmittelgemisch, ein Initiator oder ein Initiatorsystem und ein Stabilisator

verwendet. Der Initiator startet die Polymerisation, nachdem sich dieser durch thermische Belastung, Bestrahlung oder katalytisch durch eine weitere Komponente des Initiatorsystems zersetzt hat. Der Stabilisator soll das Wachsen gleich großer Polymerkugeln (Partikel) unterstützen, indem er Monomere emulgiert und die entstehende Dispersion stabilisiert, also eine Suspension vermeidet.

Es werden drei Hauptverfahren zur Herstellung von Latizes unterschieden: Die *Emulsionspolymerisation*, die *Dispersionspolymerisation* und die *Suspensionspolymerisation*. Alle drei Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich des Initiators und oder des Dispersionsmittels, wodurch auch verschieden große Partikel resultieren. Allen Verfahren ist gemeinsam, dass die Reaktionen bis zu hohen Umsätzen thermisch relativ leicht zu steuern sind und die Partikel eine kleine Größenverteilung aufweisen. Die Unterschiede der Verfahren sind in Abbildung 28 knapp gegenübergestellt.

	Emulsions- polymerisation	Dispersions- polymerisation	Suspensions- polymerisation
Flotte inkl. <u>Dispersionsmittel</u>	<u>Wasser</u> + Initiator -	<u>organisches Solvent</u> + Initiator + Monomer	<u>Wasser</u> - -
2. Phase:	Monomer -	- -	Monomer + Initiator
Latex:	Flotte:	Dispersionsmittel	
	2. Phase:	Polymerpartikel mit Stabilisator	
Durchmesser:	50 – 1000 nm	1 – 1000 µm	0,5 – 2 mm

Abb.28: Gegenüberstellung der drei Verfahren zur Herstellung von Latizes. Die Phasen, in denen der Polymeraufbau hauptsächlich stattfindet, sind rot geschrieben.

Der Mechanismus einer Emulsionspolymerisation ist in Abbildung 29 dargestellt [154]. Zu Beginn befinden sich Monomertropfen, die durch Emulgator stabilisiert sind in Wasser und stehen im dynamischen Gleichgewicht mit weiteren wenigen

Emulgatormolekülen, die oberhalb der *kritischen Mizellenkonzentration*, **CMC** (**C**ritical **M**icellar **C**oncentration) Mizellen bilden. Ferner stehen die Monomere in den Monomertropfen im dynamischen Gleichgewicht mit denen aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit im Wasser gelösten wenigen Monomere. Zersetzt sich der in Wasser gelöste Initiator, so muss er auf eines der in Wasser gelösten Monomere treffen, um ein Kettenwachstum zu starten. Mit zunehmendem Wachstum zum Oligomeren durch weitere Addition von in Wasser gelösten Monomeren werden Monomere aus den Monomertröpfchen, die als Reservoir dienen, nachgeliefert. Die Oligomerkette zieht sich zunehmend zu einem undurchspülten Knäuel zusammen, welches in die leeren Mizellen eindringt. Nun müssen Monomere von den Monomertropfen in die wässrige Phase diffundieren und von dort aus in die wachsenden Oligomerpartikel, die zu Polymerpartikeln heranwachsen. In dieser Wachstumsperiode bleibt die Anzahl der Latexteilchen unverändert. Durch das Quellungsgleichgewicht ändert sich die Monomerkonzentration in den entstandenen Latexteilchen kaum. Daher bleibt die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in dieser Periode konstant. Emulgatormoleküle diffundieren von den kleiner werdenden Reservoirs zu den größer werdenden Partikeln. Untersuchungen ergaben, dass nach einem Umsatz von ca. 60% sich alle Reservoirs aufgelöst haben und alles Monomer die wachsenden Polymerpartikel aufquillt. Schließlich sind die Monomertröpfchen vollständig verschwunden. Während der Polymerisation sind im Durchschnitt 50% aller wachsenden Polymerketten in den Partikeln initiiert. Bei einigen Monomeren kann auch der Norrish-Trommsdorff-Effekt, ein Geleffekt, beobachtet werden [155,156].

Mit der *Smith-Ewart-Theorie* ist für die Homopolymerisation von Styrol ein Modell aufgestellt worden, welches experimentellen Daten angepasst wurde. Sie geht von Latexteilchen als Reaktionsräume aus, die miteinander nicht in Wechselwirkung treten. Die Polymerisation in den Teilchen folgt den Gesetzmäßigkeiten einer Substanzpolymerisation oder Lösungspolymerisation [157]. Nach Harkins werden Latexteilchen in den Mizellen gebildet. Die aus Latexteilchen desorbierten oder in der Wasserphase gebildeten Radikale können

- in ein schon gebildetes Latexteilchen diffundieren,
- in eine Mizelle diffundieren,
- in einen Monomertropfen diffundieren,
- in der Wasserphase mit anderen Radikalen rekombinieren oder

- bis zu einem Oligomeren bestimmter Größe heranwachsen, um schließlich als unlösliches Oligomer zu einem Primärteilchen kollabieren, welches mit anderen Primärteilchen koagulieren kann.

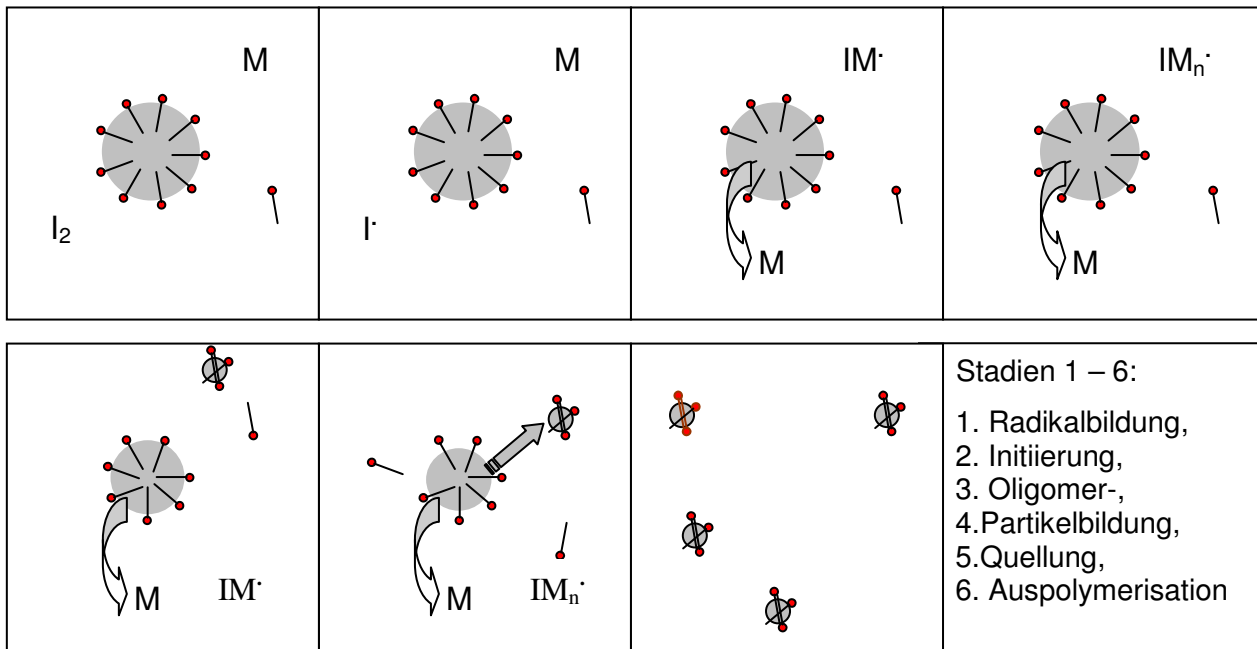


Abb.29: Stadien der Emulsionspolymerisation

Die Diffusion von Monomeren aus den Reservoirtröpfchen in die Mizellreaktoren ist entscheidend für die Nettoreaktionsgeschwindigkeit. Eine Polymerisation kann erst ab einer bestimmten Konzentration an Mizellen stattfinden. Zur Beschreibung der Polymerisationskinetik einer Emulsionspolymerisation wurden in jüngerer Zeit einige Beiträge geleistet. Die Modellierung der Kinetik erfolgte bisher über Differentialgleichungssysteme, die aus Stoffbilanzen der ablaufenden Prozesse aufgestellt werden. Das erhaltene Gleichungssystem besteht aus gekoppelten, nicht linearen Differentialgleichungen und wird durch deterministische Lösungsverfahren integriert. Näherungen sind aus Zeitgründen unumgänglich. Mit Hilfe von stochastischen Differentialgleichungslösern wie dem Monte-Carlo-Verfahren ist die Emulsionspolymerisation mit einem relativ einfachen Algorithmus simulierbar [158].

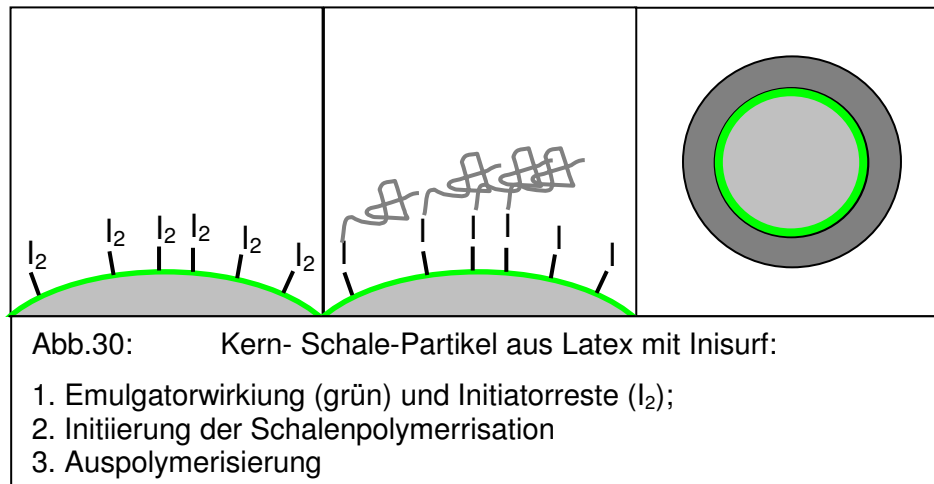
Emulgatoren sind Stabilisatoren für wasserunverträgliche Komponenten in Wasser, so dass eine Suspendierung vermieden wird. Die Stabilisierung kann elektrostatischer oder sterischer Natur sein. Aufgrund von Van-der-Waals-Kräften ist eine Dispersion ohne Stabilisatoren häufig instabil. Diese Kräfte beruhen auf der

Attraktion zwischen induzierten Dipolen und wirken deshalb auch zwischen ungeladenen Teilchen. Damit eine Dispersion stabil ist, müssen repulsierende Kräfte entgegenwirken. Bei der *elektrostatischen Repulsion* wird eine Schicht aus Ionen aufgebaut, die ihrerseits von einer weiteren Schicht Gegenionen umhüllt ist. Da alle Teilchen die gleiche Außenladung haben, stoßen sie sich ab. Bei der sterischen Stabilisierung erfahren die äußeren in das Dispersionsmedium ragenden und Raum beanspruchenden Moleküle bei gegenseitigem Annähern eine Gegenkraft, die durch das gegenseitige Durchdringen hervorgerufen wird. Ferner werden Konformationen eingeschränkt, was mit einer Abnahme der Entropie einhergeht. Durch Erhöhung der freien Energie kommt es zu einer repulsiven osmotischen Kraft [158].

Herkömmliche Emulgatoren werden an den Partikeloberflächen physikalisch adsorbiert. Es können auch reaktive Emulgatoren verwendet werden. Ein besonderer Vorteil besteht darin, dass Schale- und Kernkomponente nicht miteinander kompatibel sein müssen.

Bei den *Surfmers* handelt es sich wie bei den Emulgatoren um seifenähnliche Moleküle aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil, wobei das Ende des letzteren eine Monomerfunktion (z.B. eine C=C-Doppelbindung) aufweist [159,160]. Solche **Surfmers** (**Surfactant** + **Monomer**) werden zuerst initiiert und befinden sich am Ende der Reaktion chemisch gebunden auf den Partikeloberflächen wieder. In jüngerer Zeit wurde sich auch auf biokompatible Surfactants konzentriert [161]. Bei den **Inisurfs** (**Initiator** + **Surfactant**) handelt es sich wie bei den Emulgatoren um Stabilisatoren, die allerdings noch funktionelle Gruppen (z.B. Peroxo- oder Azogruppen) beinhalten, die bei einer weiteren Polymerisation als Initiatoren dienen können [92,162,163]. Der Inisurf ist bei Kern-Schale-Partikeln zwischen Kern und Schale eingeklemmt (Abb.30). Somit ist beim zweiten Polymerisationsschritt ein Einsatz von Cotensiden erforderlich. Solche Inisurfs sind hervorragend zur Herstellung definierter Kern-Schale-Partikel geeignet, da die im ersten Reaktionsschritt hergestellten Kerne zuvor analysiert und bei Bedarf fraktioniert gesammelt werden können (z.B. durch die **Feld-Fluss-Fraktionierung, FFF**) und beim zweiten Reaktionsschritt die aufgepfropfte Schale chemisch an den Kern effektiv gebunden ist. Im Gegensatz zur Saatpolymerisation, die weiter unten beschrieben ist, stellt sich hier das Problem physikalisch adsorbierter Schalenpolymerketten nicht, die anschließend durch Ultrazentrifugation o.ä. entfernt werden müssten. Die dritte

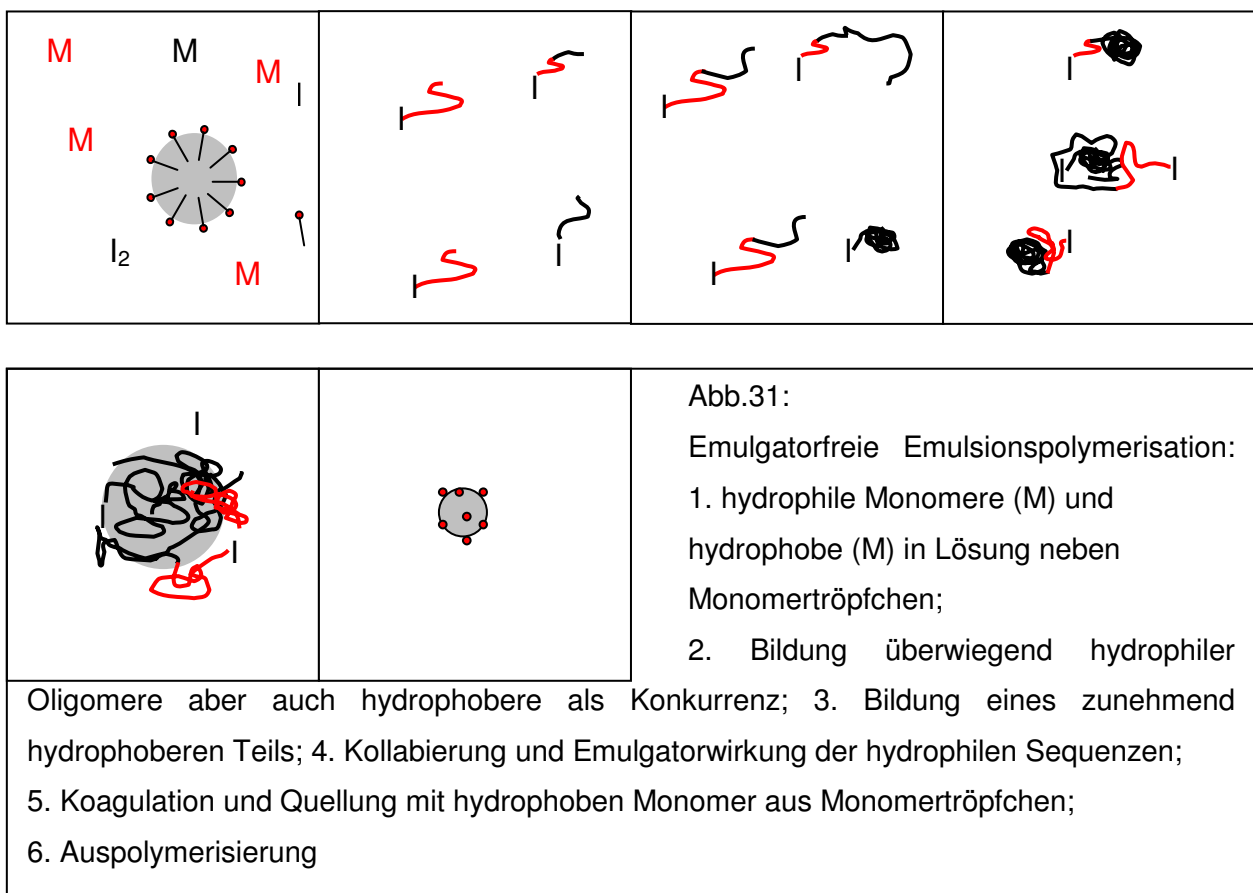
Klasse chemisch aktiver Stabilisatoren stellen die **Transurfs (Transfer Surfactants)** [164,165]. Sie dienen als Radikalüberträger in Kettenreaktionen und sind meist Thiolverbindungen. Am Ende der Polymerisation sind sie ebenso wie die Surfmers kovalent am Partikel gebunden. Es wird sogar berichtet, dass bei der Anwendung von tertiär-Dodecylmercaptan die Schale kovalent an den Kern gebunden wird [49,81,166].



3.3.1.2 Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation

Werden bei einer Emulsionspolymerisation relativ hydrophile Monomere verwendet, so sind diese in Wasser besser löslich und werden somit schneller initiiert. Dies hat eine schnellere Polymerisation zu Folge. Ferner werden in Gegenwart von wesentlich weniger hydrophilen Monomeren die hydrophileren zuerst initiiert, und es wachsen Oligomere mit hohem Anteil des hydrophilen Monomers heran, die sich ab einer bestimmten Größe und Monomeranteil des hydrophoberen Monomers knäueln und mit hydrophobem Monomer gequollen werden, wobei sich weitere Polymerketten mit angereichertem hydrophoben Monomer bilden. Hier dienen also die zu Beginn herangewachsenen hydrophileren Oligomere als Stabilisatoren des entstehenden Latex. Beim Wachsen solcher Primärpartikel werden kleinere, die sich später gebildet haben, eingeschlossen [167] (Abb.31). Dies steht im Gegensatz zum Smith-Edward-Mechanismus [157]. Hier findet die Polymerisation in der Schale und Einschlüsse weiterer bereits als Schalenmaterial gebildeter Primärteilchen statt [167]. Durch

langsame Zutropfgeschwindigkeiten wird eine Bildung von Sekundärteilchen verhindert. Die Zugabe eines Emulgators ist somit nicht erforderlich. In der Praxis wird die Stabilität solcher Dispersionen durch einen halbkontinuierlichen Ansatz unterstützt, indem nach einer Vorpolymerisation von ionischen Monomeren, wie dem Natriumsalz des Polystyrolsulfonats, **NaPSS**, oder protischen Monomeren, wie HEMA, kontinuierlich weiteres hydrophobes Monomer, wie Acrylate, zugetropft werden [168].



3.3.1.3 Saatpolymerisation

Die Saatpolymerisation ist eine klassische Synthesemethode zur Herstellung von Kern-Schale-Partikeln unterhalb 500 nm Durchmesser [169,170]. Im Gegensatz zur Verwendung von Inisurfs, die die Polymerisation der Schale auf den Kernoberflächen initiieren, wird ein gewöhnliches Latex synthetisiert, bei dem je nach Wasserlöslichkeit zum Schluss oder sofort das Monomer der Schale zu einem geringen Prozentsatz zugeführt wird. Ist das Monomer hydrophil, so wirkt es

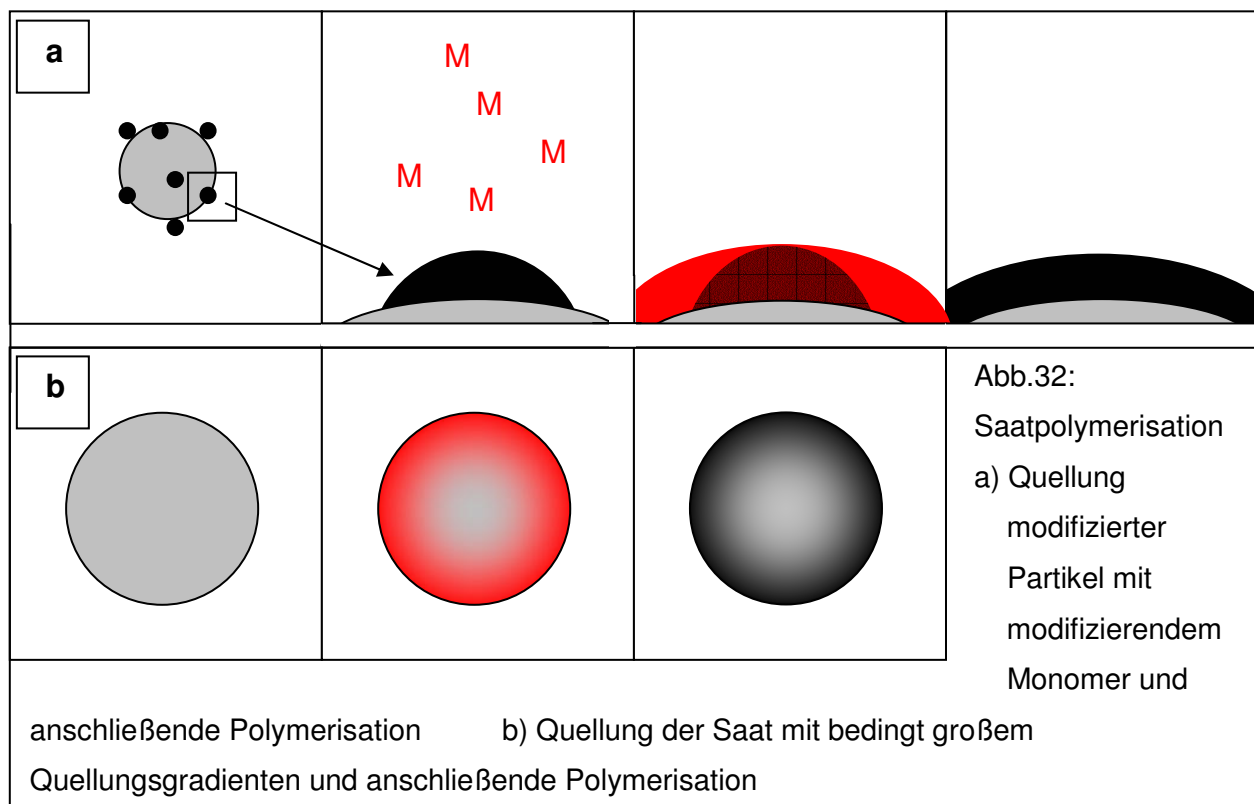
zusätzlich stabilisierend auf die Dispersion. Auch hier kann die Dispersion vor der Weiterverarbeitung gereinigt und analysiert werden. In einem zweiten Schritt dient dieser Latex dann als Saat (Abb.32a). Eine Polymerisation der Schalenmonomere wird in Anwesenheit der Saat initiiert. Die entstehenden Oligomere werden wasserunlöslich und werden von den Saatpartikeln adsorbiert. Diese Adsorption wird dadurch erleichtert, dass die Oberfläche der Saatpartikel mit demselben Monomer bereits modifiziert worden ist. In weiteren Polymerisationsschritten bildet sich sogar mit der Saatoberfläche ein physikalisches interpenetrierendes Netzwerk aus, und die Schale haftet am Kern. Allerdings ist die Aufarbeitung solcher Systeme zeitaufwendig, da nach der Reaktion adsorbiertes Polymer und Oligomer durch Waschprozeduren, wie Ultrazentrifugation und Dialyse, entfernt werden müssen.

Bei nicht zuvor modifizierter Saat kommt es zu enorm hohen Gradienten bei Zugabe der Präemulsion, und der Übergang von Kern zu Schale ist nicht eindeutig definiert (Abb.32b). So penetrieren zum Beispiel 12% MMA einen PBA-Kern, bevor es zur Ausbildung einer PMMA-Schale kommt [17,78]. Dieses Problem kann zum Teil durch niedrigere Polymerisationstemperaturen behoben werden. Dafür müssen Initiatorsysteme verwendet werden, die bereits bei Raumtemperatur wirken. Für gewöhnlich sind solche Initiatorsysteme Redoxsysteme. Besonders effektiv sind bipolare Redoxsysteme, wie t-Butylhydroperoxid und Tetraethylenpentamin. Letztere Komponente ist hydrophil und lagert sich um den künftigen Kern an. Auf ihm wird wiederum das hydrophobere Peroxid angelagert. Die sich bildende Schale durchdringt dennoch effektiv die Oberfläche der Vorlage, wobei sich an den Kern haftende Schalen bilden [54,42,63,45,171]. Alternativ wird auch nicht mit dem Kern verbundenen Schalen durch den Einsatz hydrophober Initiatoren wie **Azobis(isobutyronitril)**, **AIBN**, berichtet [79].

Eine besondere Form der Saatpolymerisation ist die Inklusion von Polymermaterial in Partikeln. So wird von eingelagerten und zum Teil vernetzten PS-Inklusionen in NR-Partikeln berichtet. PS ist in solchen Partikeln sehr gut löslich, und eine Polymerisation wird mit AIBN initiiert [78,79,171]. Die Größe der im Kern eingeschlossenen PS-Partikel kann durch die Reaktionstemperatur beeinflusst werden. Eine höhere Temperatur setzt die Viskosität in den Kernen herab und ermöglicht so die Bildung größerer Styroltröpfchen. Im Allgemeinen fördern niedrige Hydrophilie der Monomeren, hydrophobe Initiatorsysteme, erhöhte Temperaturen, geringe Vernetzungsdichten der Kerne, Höhe der Monomerkonzentrationen beim

einstufigen Prozess und Zutropfgeschwindigkeit beim kontinuierlichen bzw. halbkontinuierlichen Prozess eine erhöhte Diffusion der Monomeren in den Kern durch herabgesetzte Viskosität und damit die Bildung von IPN [78].

Niedrige Zutropfgeschwindigkeiten vermeiden im Allgemeinen die Bildung von Sekundärpartikeln. Die Emulgatorkonzentration muss hoch genug sein, um den Latex zu stabilisieren. Andererseits sollte sie unterhalb der CMC liegen, damit keine weiteren Sekundärteilchen gebildet werden.



3.3.1.4 Besondere Initiatorsysteme

Nach der Methode der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation können an ihrer Oberfläche modifizierte Partikel synthetisiert werden, an denen durch einen weiteren Initiator im zweiten Reaktionsschritt eine Polymerisation ausgelöst werden kann. Diese Methode ähnelt der Anwendung von Inisurfs. Der externe Initiator komplexiert an den funktionellen Gruppen der oberflächenmodifizierten Partikel, lokalisiert sich dadurch und startet die Polymerisation von den funktionellen Gruppen der Partikeloberfläche aus. Ein Restrisiko bleibt die erhöhte Neigung zu Übertragungsreaktionen, die bei mit Inisurfs stabilisierten Dispersionen kaum

auftreten. Ein bekanntes und oft angewandtes System sind mit Hydroxygruppen modifizierte Polymerpartikel, zu deren Hydroxygruppe ein α -Wasserstoffatom in Nachbarschaft steht, und Cer(IV)-ammoniumnitrat in salpetersaurer Lösung [172,173]. Das Cer(IV) oxidiert dabei die α -Position und bildet dort ein Radikal, an das sich Monomer der Schale anlagert und von dem die Polymerisation gestartet wird. Darüber hinaus wird diese Methode auch angewandt, amphiphile Blockcopolymere zu synthetisieren. So werden zum Beispiel Acrylate und Acrylamide auf Cellulose gepfropft [76,174,175]. Ferner können diese amphiphilen Blockcopolymere von ihrer Blocklänge und Sequenz so geschaffen sein, dass sie je nach Lösungs- bzw. Dispersionsmittel partikelähnliche Strukturen, so genannte „Mizellen“ oder „Aggregate“, formen. Oft ist dabei die gepfropfte Komponente ein thermosensibles Acrylat bzw. ein Acrylamid. Bei der Überschreitung der *unteren Entmischungstemperatur* (mit Wasser), **LCST** (engl.: **L**ower **C**ritical **S**olution **T**emperature) kollabieren die Acrylateinheiten, stoßen Wasser ab, werden hydrophob und werden von den hydrophilen Blöcken abgeschirmt, indem diese die äußeren Schichten bilden. Dieses sensible Verhalten lässt sich außerdem durch den pH-Wert oder durch Ionenzusätze beeinflussen [176,177].

Weitere Initiatorsysteme dienen zur Regulierung der Reaktionstemperatur bei der Saatpolymerisation (s. 3.3.1.3). Bei Hydrogelpartikeln kann so eine irreversible Kollabierung oberhalb der LCST vermieden werden.

3.3.2 Silikatpartikel

Von den synthetisierten anorganischen Polymerpartikeln sind die Silikatpartikel, gefolgt von Titandioxidpartikeln, am bekanntesten. Die Ausgangssubstanzen sind gewöhnlich Alkoxyverbindungen, die durch Hydrolyse umgesetzt werden.

Hybridpartikel sind Partikel aus einer anorganischen und einer organischen Komponente. Die anorganische Komponente kann in Form kleinerer Partikel auf organische Partikel adsorbiert sein, oder es handelt sich um Partikel mit Kern-Schale-Struktur mit einem anorganischen Kern und einer organischen Polymerschale [85,178-181]. Solche Partikel bestehen aus Silikat-, Kalk-, Titandioxid- und Zinkoxidkernen. Letztere finden in der Elektronik, Optik und der Textilindustrie Anwendung.

3.3.2.1 Stöber-Methode

Die Synthese der Silikatpartikel erfolgt nach der Stöber-Methode [181]. Die Edukte sind Alkoxysilane in einem ammoniakalischen Gemisch aus Alkohol und Wasser. Die Größe der Alkylreste im Alkohol und Silan sowie die Ammoniakkonzentration und das Mischungsverhältnis von Alkohol zu Wasser bestimmen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Größe der sich bildenden Partikel. Durch die Stöber-Methode werden Durchmesser zwischen 50 nm und 2 µm erzielt. In langkettigen Alkoholen schreitet die Reaktion langsamer fort, und es bilden sich größere Partikel, deren Größenverteilung in Alkoholmischungen aus Methanol und Butanol im Verhältnis 1:1 auf ein Minimum reduziert werden kann. Auch Alkoxysilane mit großen Alkylgruppen verzögern die Reaktion und bilden größere Partikel. In den folgenden Jahren sind einige Forschungen am Wachstumsprozess von Silikatpartikeln nach der Stöber-Methode vorgenommen worden. Das *Modell der Addition von Monomer* geht von einer gestarteten Nukleierung aus. Im anschließenden Wachstumsprozess lagern sich weitere hydrolysierte Monomere an die wachsenden Partikeloberflächen an. Dieser Mechanismus ist auch als *LaMer-Mechanismus* bekannt [182]. Das *Modell der kontrollierten Aggregation* propagiert während der ganzen Reaktion ständige Nukleierung. Die dadurch entstehenden Primärpartikel agglomerieren zu größeren Aggregaten. Dieser Mechanismus wird durch die Tatsache gestützt, dass bei der Reaktion mit TEOS nur ein Zwischenprodukt in Lösung durch ^{29}Si -NMR nachgewiesen werden konnte: das einfache Hydrolyseprodukt $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OH})$ [183]. Kinetische Untersuchungen mittels der Röntgenkleinwinkelstreuung, SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) ergaben, dass sich Primärpartikel bis zu einer Größe von ca. 10 nm Durchmesser bilden, die anschließend Agglomerate formen und miteinander verwachsen und somit beide zuvor vorgestellten Mechanismen zutreffen [184]. Die Entstehung durch Hydrolyse der Primärpartikel in der Anfangsphase ist thermodynamisch kontrolliert, und die Größe der Primärpartikel ist entschieden vom Alkohol als Lösungsmittel abhängig. Durch die Ermittlung von Strukturfaktoren wurde gezeigt, dass sich Oligomerketten aus schrittweise hydrolysierten Alkoxysilanen bilden, die anschließend wie bei der Herstellung von Latizes kollabieren und nukleieren. Die so entstandenen Primärpartikel wachsen nicht weiter, sondern bilden größere Aggregate, während

dessen weitere Primärpartikel gebildet werden. Die Aggregate verwachsen gleichmäßig durch die Addition weiteren hydrolysierenden Monomers [185].

Alternativ kann die Hydrolyse auch sauer katalysiert werden [186]. Die saure Katalyse verläuft im Vergleich zur basischen langsamer. Die Kondensation der Monomere gewinnt so mehr an Bedeutung. Die Hydrolyse verläuft weniger vollständig, wodurch nach der Synthese in den Silikatpartikeln noch einige Alkoxygruppen zurückbleiben und der Vernetzungsgrad herabgesetzt ist. Daher kann Wasser leichter hinein diffundieren. Selbst bei nachträglicher Hydrolyse weisen die Partikel im Inneren freie Hydroxygruppen auf, und der Vernetzungsgrad erhöht sich nicht. Die freien Hydroxygruppen machen die Partikel hydrophiler. Daher werden Silikatpartikel, die durch saure Katalyse hergestellt worden sind, als Gele, solche, die durch basische Katalyse hergestellt worden sind, als Sole beschrieben.

3.3.2.2 Mikroemulsionspolymerisation in organischer Phase

Kleinere Partikel mit Durchmessern von 30 bis 70 nm werden vorzugsweise durch Mikroemulsionspolymerisation hergestellt, bei der die Bildung der Partikel in kleinen Wassertröpfchen als Reaktoren stattfindet, die in einer organischen Phase mittels eines Emulgators dispergiert sind (Wasser-in-Öl-Mikroemulsionspolymerisation) [187]. Dabei wird eine Emulsion aus Emulgator, Ammoniak und wenig Wasser in einem unpolaren organischen Lösungsmittel wie Cyclohexan vorbereitet. Die Reaktion startet dann mit der Zugabe von **Tetraethoxysilan, TEOS**. Bei größeren Verhältnissen von Wasser zu Emulgator entstehen größere und weniger Mizellen, in denen eine schnellere Hydrolyse von TEOS stattfindet. Dadurch entstehen innerhalb einer Mizelle mehrere Keime, und es kommt in der Mizelle zu einer intramolekularen Nukleierung, was letzten Endes zu mehreren kleineren Partikeln führt. Bei geringeren Mengen an Wasser bilden sich mehrere und kleinere Mizellen, in die weniger TEOS eintritt und langsamer hydrolysiert. Daher entstehen weniger Keime, und die Nukleierung findet zwischen den Mizellen statt, was zu größeren Partikeln führt (Abb.33). Durch eine Erhöhung der Ammoniakkonzentration wird zusätzlich die Agglomeration der entstehenden Partikel gefördert, die zu größeren Partikeln zusammenwachsen. Aufgrund extrem starker Verdünnungen (Silikatgehalt bis max. 0.2%), Verwendung organischer Lösungsmittel und langer Reaktionszeiten bis zu 1.5 Tagen ist diese Methode wenig ökonomisch.

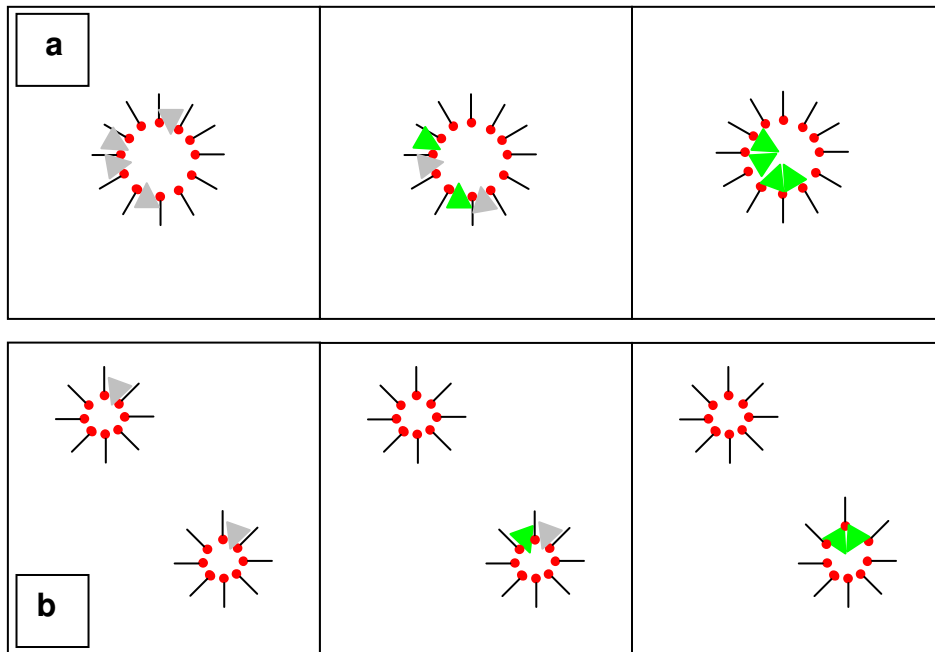


Abb.33: Nukleierung von Silikatpartikeln in Mizellen bei der Wasser-in-Öl-Mikroemulsionspolymerisation
a) intermizellar: Bildung mehrerer kleinerer Partikel
b) intramizellar: Bildung weniger größerer Partikel

3.3.3 Hybridpartikel

Zur Modifizierung von Silikatpartikeln gibt es eine Reihe von Trimethoxy- und Triethoxysilanen mit Amino-, Hydroxy- und Alkylgruppen sowie polymerisierbare Einheiten wie Vinyl- oder Acrylatgruppen. Die Modifizierung von Silikatpartikeln findet üblicherweise im absoluten Medium statt, da sich sonst sekundäre Partikel bilden.

In der Literatur wird die Synthese von Hybridpartikeln mit Silikatkern oft an kommerziell erhältlichen Silikatpartikeln beschrieben. Die in der Literatur verwendeten Silikatpartikel sind oft kleiner als 100 nm und porös, was die Pfropfung mit Schalenmaterial oder eine Modifizierung erleichtern könnte. Nach der Stöber-Methode hergestellte Partikel finden diesbezüglich kaum Anwendung.

Vor der Pfropfung einer Schale müssen die Silikatpartikel modifiziert sein. Bei der Bildung einer Schale wird prinzipiell zwischen drei Methoden unterschieden: Die *Grafting-Onto-Polymerisation*, *Grafting-From-Polymerisation* und die *Grafting-Copolymerisation* (Abb.33a-c).

Bei der Grafting-Copolymerisation werden Silikatpartikel eingesetzt, deren Oberflächen mit Monomergruppen modifiziert sind. Diese werden parallel mit Schalenmonomer umgesetzt. Schalenmonomer und Initiator sind im Dispersionsmittel löslich, und es findet eine Polymerisation in Lösung als auch an den Partikeln statt. Später können die in Lösung polymerisierten Ketten durch Radikalübertragungsreaktionen an die Kerne gebunden werden, oder sie verbleiben als Nebenprodukte.

Mit Vinylgruppen modifizierte Partikel wurden in einem einstufigen Prozess in einer Lösung von Vinylacetat in Ethansäureethylester mit einem löslichen Diazoinitiator zwischen 50 und 70°C umgesetzt [188]. Bei höherer Reaktionstemperatur stieg die Pfropfungsdichte, wobei das Molekulargewicht der gepfropften Polymerketten abnahm.

Auf acrylatmodifizierten Silikatpartikeln wurden Schalen aus **Polyethylacrylat**, **PEA**, aufgepfropft [189]. Bei der Grafting-From-Methode wurde ein nichtionischer Emulgator unterhalb der CMC verwendet, so dass die Dispersionen stabil waren, aber eine Bildung von Sekundärpartikeln vermieden wurde. Der Initiator war löslich, und die Monomerzugabe erfolgte kontinuierlich. Bei dieser Methode kommt es allerdings zur Bildung von Agglomeraten und dadurch zu Einschlüssen mehrerer Silikatpartikel im Polymer. Der Aufbau der Schalen kann durch die Untersuchung der Polymerketten auffindig gemacht werden, indem die Silikatpartikel mit Flurwasserstoff weggeätzt werden. Die Umsätze sind mit bis zu 40% relativ gering. Es entstehen vorwiegend Polymerketten, die nicht an den Partikeln haften und durch Reinigungsprozesse zu entfernen sind.

Bei einer Grafting-Onto-Polymerisation wird das Schalenpolymer vor der Pfropfung synthetisiert [190]. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, dass das Schalenmaterial zuvor maßgeschneidert synthetisiert und analysiert werden kann. Durch eine anionische lebende Polymerisation sind langkettige Polymere mit enger Größenverteilung erhältlich. Dieses Verfahren wird üblicherweise zur Synthese von cis-**Polyisopren** (NR), **PI**, verwendet. Die Polymerisation wird mit Tetraalkoxysilan abgebrochen, und man erhält silanterminiertes PI. Die modifizierten PI-Ketten sind über die Silangruppen auf Silikatpartikel kovalent anzubinden. Aufgrund der hohen Viskositäten erweist sich diese Methode als problematisch. Allerdings sind Nebenreaktionen unterbunden.

Bei der Grafting-From-Polymerisation wächst die Schale vom Kern aus, da dieser mit Initiatorgruppen modifiziert ist. Diese Methode erinnert an die Verwendung von Inisurfs bei Latizes zur Synthese von Kern-Schale-Partikeln.

An mit Anilingroupen modifizierte Silikatpartikel wurden durch weitere Syntheseschritte Diazoinitiatorgruppen gebunden, um eine Grafting-From-Polymerisation von MMA auszulösen [191]. An Partikeln mit wenigen Initiatorgruppen fand eine unzureichende Pfropfung statt, da Abbruchreaktionen überwogen. Höhere Beladung der Partikeloberflächen mit Initiatorgruppen führt zu kleineren Polymerketten aber einer höheren Pfropfungsdichte. Auch bei dieser Methode tritt Homopolymerisation durch Radikalübertragung als Nebenreaktion auf, und es wird von Ausbeuten bis zu 50% unter optimierten Bedingungen berichtet.

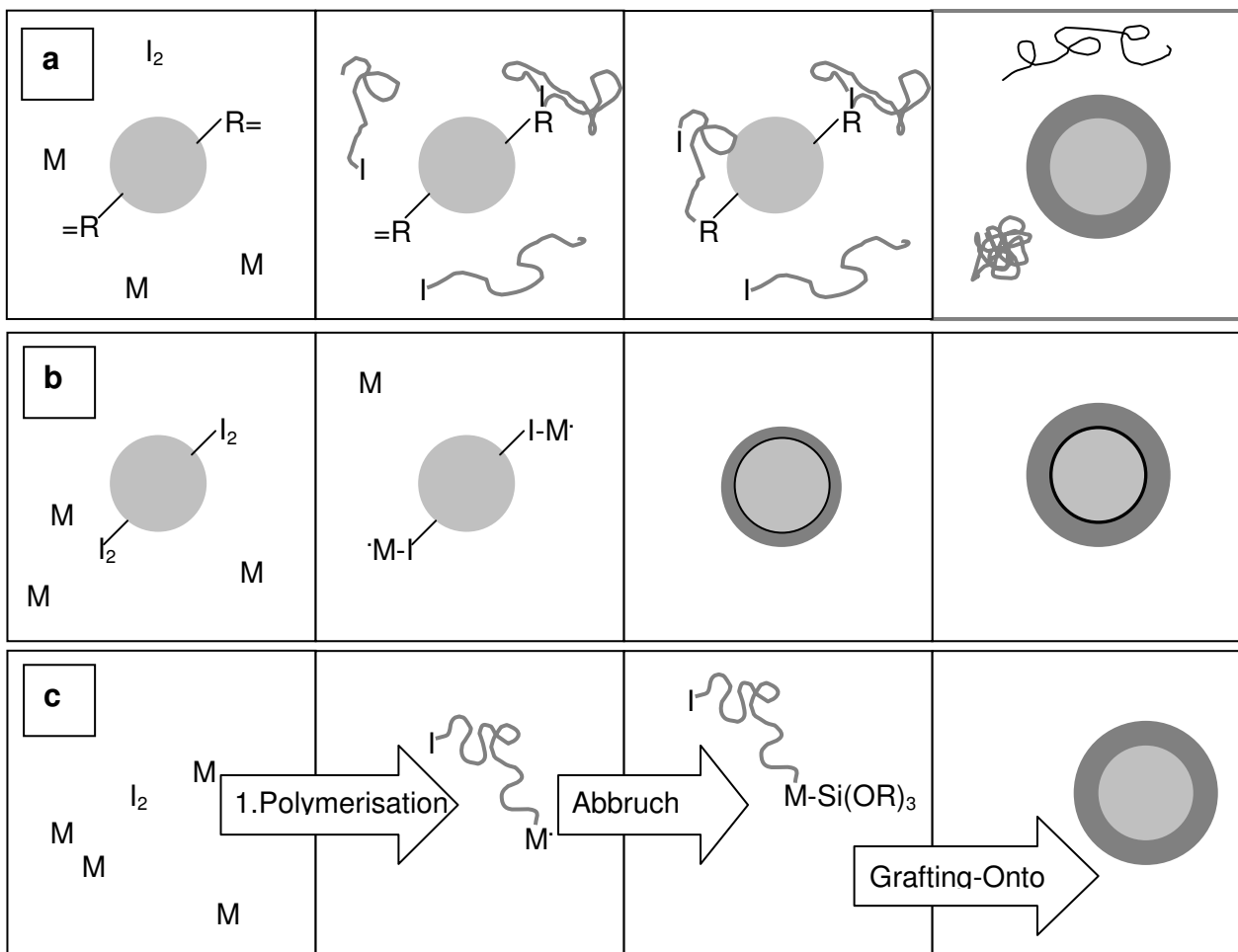


Abb.34: Strategien zur Synthese von Silikat-Kern-Polymer-Schale-Partikeln

- a) Grafting Copolymerisation
- b) Grafting-From-Polymerisation
- c) Grafting-Onto-Polymerisation

Nach einer kostenintensiven Methode wurden Silikatpartikel mit Diazoinitiatorgruppen modifiziert [192]. Durch eine Grafting-From-Polymerisation wurden Schalen aus PS auf die Silikatpartikel gepfropft. Den Aufbau der Schale konnte man nach saurer Hydrolyse der Si-C-Bindungen untersuchen. Es beschreibt eine Alternative zum Wegätzen des Kerns mit Fluorwasserstoff, bei dem auch die Polymerketten chemisch degeneriert werden können.

Eine besondere Variante der Grafting-From-Polymerisation ist die **Atomtransferradikalpolymerisation, ATRP**. Die ATRP ist ein allgemeines Polymerisationsverfahren mit einem katalytischen Initiatorsystem, was nicht nur bei der Synthese von Hybridpartikeln Anwendung findet [193-195]. Gewöhnlich besteht das System aus einem Cu(I)-Halogenid und einem halogenierten Kohlenwasserstoff. Das Cu(I)-Salz katalysiert die Reaktion durch die reversible Aufoxidation zu Cu(II) und der Erzeugung eines Radikals am halogenierten Kohlenwasserstoff, an dem die Polymerisation startet. Schalen aus PS wurden durch eine ATRP auf Silikatpartikel gepfropft [196-198]. Die nach der Stöber-Methode synthetisierten Silikatpartikel wurden in einem weiteren Schritt mit (2-(4-Chlormethylphenyl)-ethyl)-dimethylethoxysilan, **CDES**, als ATRP-Initiator modifiziert. Der Modifizierungsgrad betrug 0.14 mmol CDES pro g Silikatpartikel mit Durchmessern von 70 nm.

Durch polymeranaloge Umsetzungen können die Schalen anschließend in Polymere umgewandelt werden, aus deren Monomeren kein Syntheseweg zugänglich gewesen wäre. Die wohl bekannteste polymeranaloge Umsetzung ist die Verseifung von PVAc zu PVA. In der Literatur wird von Silikatpartikeln mit PVFAM-Schalen berichtet, die durch anschließende saure Verseifung in PVAm-Schalen umgewandelt wurden [199].

4 Experimenteller Teil

4.1 Synthese der Mikropartikel

4.1.1 Emulsionspolymerisation von Homo- und Copolymerpartikeln

4.1.1.1 Vernetzte und unvernetzte Polystyrol-Partikel

PS-Partikel wurden nach einer klassischen Emulsionspolymerisation synthetisiert. In einem Glasreaktor mit mechanischem Propellerrührer wurde eine wässrige Emulsion mit 5 bzw. 10Gew% Monomer und 1.0, 1.5, 2.5 bzw. 3.5Gew% bezüglich der Monomerkonzentration an **Natriumdodecylsulfat, NaDS**, (Fa. Merck) als Emulgator vorbereitet. Nach einer halben Stunde Spülen mit technischem Stickstoff und einer Rührgeschwindigkeit von 300, 500 bzw. 700 U min⁻¹ wurden 0.1 bzw. 0.4Gew% **Dinatriumperoxodisulfat, NaPDS**, (Fa. Merck) als Initiator zugegeben und die Emulsion auf 75°C erwärmt. Die Spülung mit Stickstoff wurde beendet und die entstandene Dispersion nach 8 h Reaktionszeit unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Synthese chemisch vernetzter PS-Partikel wurde **Divinylbenzol, DVB**, (Fa. Merck) eingesetzt. Der Vernetzer war ein 65%iges Isomerengemisch aus DVB, die restlichen 35% waren ein Isomerengemisch aus Ethylvinylbenzolen.

Nach den Untersuchungen des Einflusses der Rührgeschwindigkeit sowie der Mengen an Initiator, Emulgator und Monomer wurde sich auf die im Folgenden aufgelisteten Synthesebedingungen beschränkt:

Rührgeschwindigkeit:	300 U min ⁻¹
Temperatur:	75°C
Monomerkonzentration (S und DVB):	10Gew%
NaPDS	0.4Gew% *
NaDS	1.0Gew% *

*bezüglich der Monomere

4.1.1.2 Vernetzte und unvernetzte Poly(Styrol-co-Acrylat)-Partikel

Copolymerpartikel aus Styrol (Fa. Merck) wurden mit **Butylacrylat, BA**, (Fa. Merck) oder **Butylmethacrylat, BMA**, (Fa. Aldrich) synthetisiert. Für die unvernetzten und mit DVB vernetzten P(S-co-BA) und P(S-co-BMA)-Copolymerpartikel wurden die Bedingungen, wie zur Synthese der PS-Partikel, beibehalten (s. 4.1.1.1). Die Molverhältnisse der eingesetzten Monomeren variierten in 20%-Schritten zwischen 0:100 und 100:0 (Abb.35).

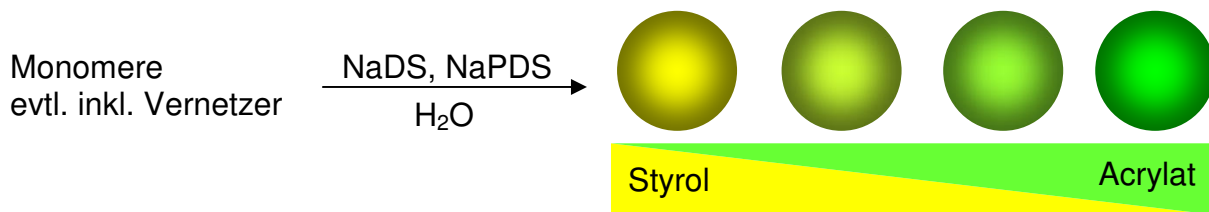


Abb.35: Variation der Monomeranteile in unvernetzten und vernetzten organischen Polymerpartikeln

Kinetische Untersuchungen wurden gravimetrisch durchgeführt. In bestimmten Zeitintervallen wurden aus dem Reaktor mit einer Kanüle ca. 2 ml der Reaktionsmischung entnommen und in Schnappdeckelgläschen mit Hydrochinon gefüllt, welche sofort verschlossen und geschwenkt worden sind, um die Reaktion schnellstmöglich abubrechen. In den daraus resultierenden Umsatzkurven sind die Umsätze gegen die Zeit aufgetragen.

4.1.2 Emulsionspolymerisation und emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von modifizierten Polymerpartikeln

An ihrer Oberfläche modifizierte Polymerpartikel mit chemisch reaktiven Gruppen wurden nach zwei Verfahren, der einstufigen (batch) und der zweistufigen (semibatch) Synthese synthetisiert. Als modifizierende Monomere wurden 2-**Hydroxybutylmethacrylat, HBMA** (Fa. Aldrich), 2-**Hydroxyethylmethacrylat, HEMA** (Fa. Fluka), Allyl-2,3-ethoxypropylether (**Allylglycidylether**), **AGE** (Fa. Landcaster), 2,3-Ethoxypropylmethacrylat (**Methacrylglycidylether**), **MGE** (Fa. Landcaster), **N-Isopropylacrylamid, NIPAm** (Fa. Aldrich), **Acrylsäureamid, AAm** (Fa. Aldrich), **Acrylsäure (Acrylic Acid), AA** (Fa. Merck), und **Methacryloxyethylenphosphat, MEP**

(Fa. Aldrich) eingesetzt. Weiterhin wurden die übrigen Monomere Styrol, BA, BMA und DVB verwendet. Bei der Verwendung größerer Mengen an Acrylaten wurde als Vernetzer **Ethyl**dimethacrylat, **EDMA**, (Fa. Merck) verwendet. In Abbildung 36 sind alle zur Modifikation der Partikel verwendeten Chemikalien dargestellt.

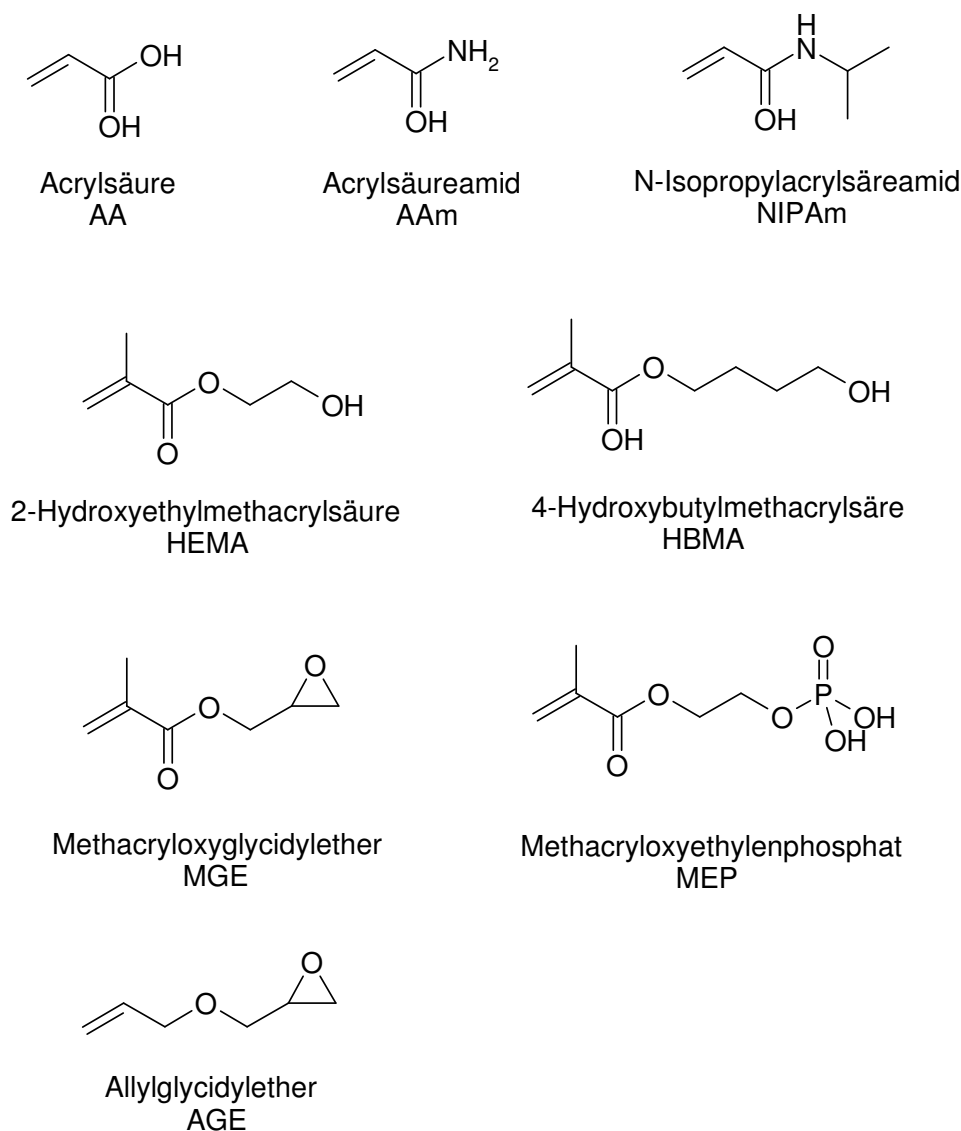


Abb.36: verwendete Monomere zur chemischen Modifizierung der Oberflächen von PS-Latex

4.1.2.1 Emulsionspolymerisation von modifizierten Partikeln

Bei der zweistufigen Synthese (Semibatch-Synthese) wird zunächst eine Emulsionspolymerisation mit NaDS ALS Emulgator und NaPDS als Initiator durchgeführt (s. 4.1.1.1 u. 4.1.1.2). Nach einer Zeit, bei der ein Umsatz von ca. 85%

stattgefunden hatte, wurden die modifizierenden Monomere hinzu gegeben (Abb.37a).

4.1.2.2 Emulgatorfreie Emulsionspolymerisation von modifizierten Partikeln

Die *emulgatorfreie Emulsionspolymerisation* ist eine einstufige Synthese (Batch-Synthese), bei der alle Monomere vor der Initiierung dispergiert werden. Dabei übernehmen die polareren und damit besser wasserlöslichen modifizierenden Monomere die Rolle eines Surfmers und sollen somit das NaDS ersetzen (Abb.37b).

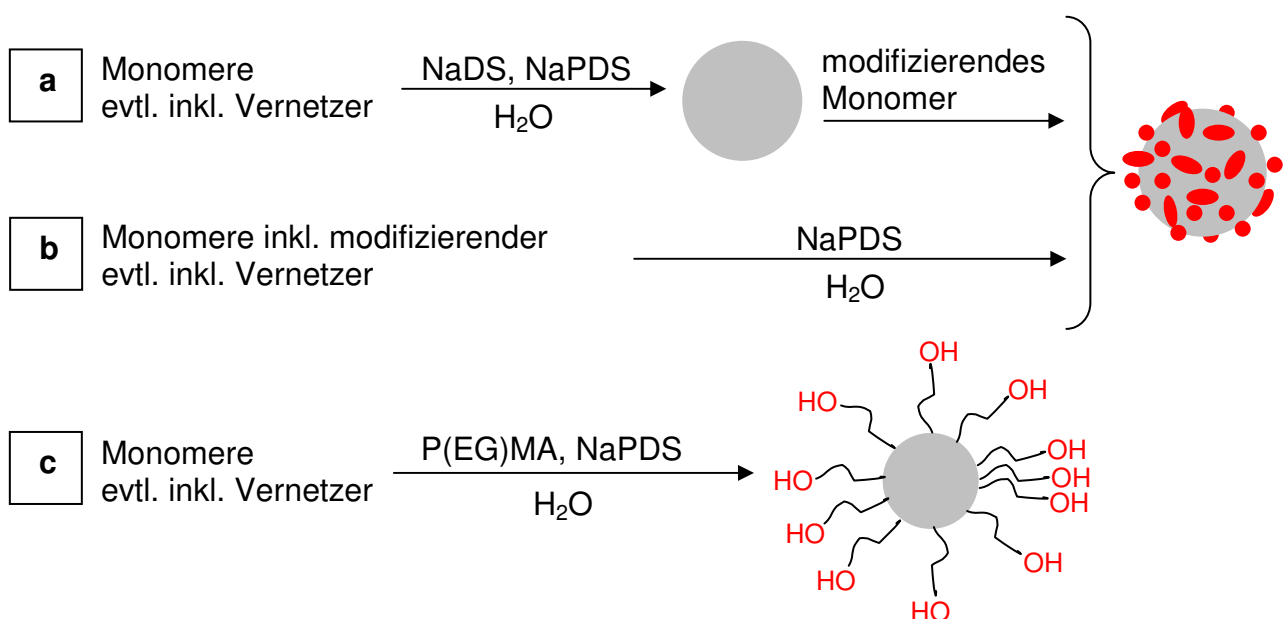


Abb.37: Synthesewege zu Polymerpartikel mit modifizierter Oberfläche

- a zweistufige Emulsionspolymerisation
- b einstufige emulgatorfreie Emulsionspolymerisation
- c Emulsionspolymerisation mit Surfmern

4.1.2.3 Emulsionspolymerisation von modifizierter Partikel unter Verwendung eines Surfmers

Modifizierte Partikel aus Styrol wurden durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung des Surfmers P(EG)MA ($M_n = 526 \text{ g mol}^{-1}$; Fa. Aldrich) anstatt eines Emulgators synthetisiert [200] (Abb.37c). Dabei wurden auch DVB als Vernetzer angewandt. Die Surfmernkonzentration bezüglich der Monomeren betrug 0.25, 0.5 bzw.

1.0%. Höhere Konzentrationen führen zu sehr kleinen und polydispersen Partikeln. Die Synthesebedingungen blieben unverändert (s. 4.1.1.1).

4.1.3 Synthese von Polymerpartikeln mit Kern-Schale-Struktur durch *Grafting From Polymerisation* mit katalytischem Initiatorsystem

Auf die im Folgenden erwähnten modifizierten PS-Partikel wurden Schalen aus PAGE und PMGE polymerisiert:

- unvernetzte mit HEMA modifizierte PS-Partikel (s. 4.1.2.1 u. 4.1.2.2)
- vernetzte mit HEMA modifizierte PS-Partikel (s. 4.1.2.1)
- unvernetzte mit PEGMA modifizierte PS-Partikel (s. 4.1.2.3)
- vernetzte mit PEGMA modifizierte PS-Partikel (s. 4.1.2.3)

Gemeinsam waren allen Synthesen die folgenden Schritte:

Es wurden wässrige Dispersionen aus 20Gew% Partikel mit technischem Stickstoff gespült und anschließend mit einer 1M salpetersauren Lösung, die 0.1M an CAN war versetzt, so, dass das molare Verhältnis von CAN zu OH-Gruppen der modifizierten Partikel 2.5 betrug. Dies stellte sich in jedem Falle als das beste Verhältnis von Initiator zu Startergruppen heraus. Dann wurde je nach Ansatz die gleiche Masse bzw. die doppelte oder dreifache Masse an Monomer zur Bildung der Schale zugetropft oder auf einmal zugesetzt (Abb.38). Als Monomere wurden **Allylether, AE** (Fa. Aldrich), als Vernetzer und MGE oder AGE eingesetzt (Abb.39). Nach 8 h galten die Reaktionen als beendet. Die Produkte wurden zentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Nach wiederholter Waschprozedur wurden die Partikel abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet.

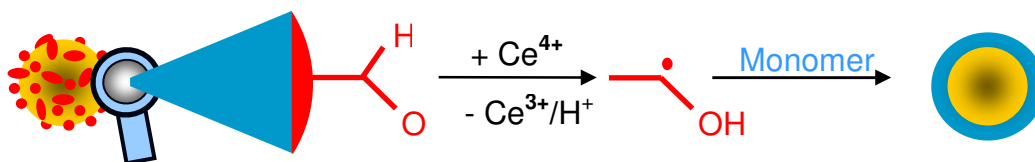


Abb.38: Darstellung des Prinzips zur Pflöpfung der Polymerschalen mittels Ce^{4+} im Redoxsystem

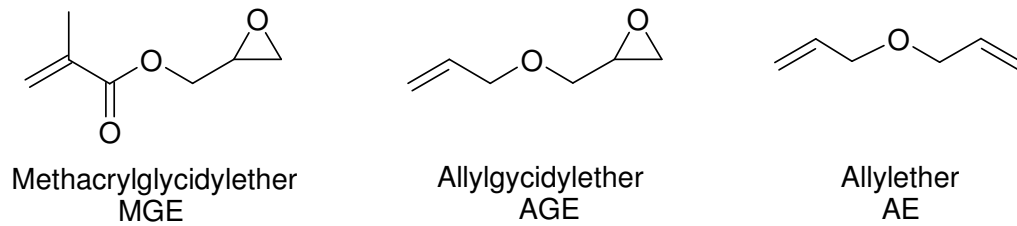


Abb.39: Verwendete Monomere inkl. Vernetzer bei der Grafting-From-Polymerisation zur Pfropfung einer Polymerschale auf mit Hydroxygruppen modifizierten Polymerpartikeln

Bei der kontinuierlichen Methode (feed) wurden die Partikel in wässrigen Dispersionen mit **Cer(IV)-ammonium-nitrat**, **CAN**, (Fa. Grüssing) als Initiator vorgelegt und das Monomer unter Spülen mit Stickstoff mit einer Dosierpumpe kontrolliert schrittweise hinzugegeben. Die Zugabegeschwindigkeit (Feed) betrug 0.077 bzw. 0.017 g min⁻¹.

Bei der einstufigen oder diskontinuierlichen Methode (batch) wurden alle Reaktanden nach dem Spülen mit Stickstoff zusammengegeben. Beide Methoden wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit einem Magnetrührer durchgeführt. Nach 8 Stunden galten die Reaktionen als beendet.

Um vernetzte Partikel enger Größenverteilung mit genügend funktionellen Hydroxygruppen ohne Emulgator einsetzen zu können, wurden semi-IPN synthetisiert, bei denen unvernetzte mit HEMA modifizierte PS-Partikel mit einer Monomermischung aus S und DVB gequollen und anschließend mit NaPDS eine zweite Polymerisation initiiert wurde (Abb.40). Dabei sollte das zweite chemische Netzwerk so dicht beschaffen sein, dass bei unter den Mischungsbedingungen mit PHBV keine Diffusion des physikalischen Netzwerkes in die Matrix stattfindet.

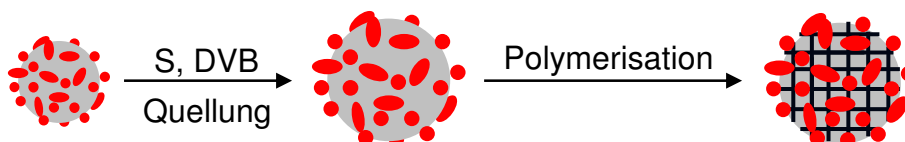


Abb.40: Zur Herstellung HEMA modifizierter semi-IPN

4.1.4 Synthese von Silikatpartikeln nach der Stöber-Methode

Silikatpartikel wurden nach der Stöbermethode hergestellt [181]. Die erforderlichen Mengen Ethanol und **Tetraethoxysilan, TEOS** (Fa. Merck) wurden im Reaktor vorgelegt. Die benötigten Mengen an 25 Gew% Ammoniak und Wasser wurden zuvor eingewogen und zusammen vermischt, bevor sie unter leichtem Rühren (ca. 150 U min^{-1}) in den Reaktor hinzu gegeben wurde. Nach ungefähr 10 Minuten stellte sich eine Trübung ein. Die Reaktion galt nach drei Stunden als beendet. Die Mischung wurde zentrifugiert und zunächst mit Ethanol gewaschen. Dabei wurden die Partikel aufgerührt und die Mischung vor dem Zentrifugieren im Ultraschallbad 5 Minuten aufgelockert. Diese Prozedur wurde drei Mal mit Wasser und ein letztes Mal mit Ethanol wiederholt. Die Partikel trockneten im Ofen bei 140°C .

Zwei Reaktionsmischungen wurden entsprechend der erwünschten Partikelgröße angesetzt [181]:

200 ml	Ethanol	200 ml	Ethanol
10.1 g	TEOS	10.9 g	TEOS
16.0 g	25 Gew% Ammoniak	37.0 g	25 Gew% Ammoniak
23.0 g	Wasser	---	

4.1.5 Modifizierung von Silikatpartikeln

Die Silikatpartikel wurden mit einem Mörser in einer Petrischale zerrieben und 3.0g mit 80 ml frisch über Natrium getrocknetem sowie über Molekularsieb aufbewahrt Toluol in einem Rundkolben gegeben und 10 Minuten im Ultraschallbad aufgelockert. Anschließend wurden 20Mol% des modifizierenden Silans bezüglich des Silans und Siliziumdioxids, aus dem die Partikel bestanden, abgewogen und zur Suspension hinzu gegeben. Unter intensivem Rühren mit einem Magnetrührer wurde mit einem Luftkühler und Trockenrohr auf 110°C erhitzt. Nach 8 Stunden galt die Reaktion als beendet [199]. Die Suspension wurde zentrifugiert und zunächst mit Toluol gewaschen. Dabei wurden die Partikel aufgerührt und die Mischung vor dem Zentrifugieren im Ultraschallbad 5 Minuten aufgelockert. Nach zweifacher Wiederholung dieser Prozedur wurde ein letztes Mal mit Wasser gewaschen. Alternativ konnte die Suspension auch in einem Glasfiltertiegel abgesaugt und

zunächst mit kleinen Mengen Toluol und zuletzt mit Ethanol gewaschen werden. Die Partikel trockneten im Vakuum. Als modifizierende Monomere wurden eingesetzt (Abb.41):

- **Triethoxyvinylsilan, TEOVS** (Fa. Merck)
- **3-Aminopropyltriethoxysilan, APTEOS** (Fa. Aldrich)
- **Triethoxyoktylsilan, TEOOS** (Fa. Merck)

Bei den Synthesen mit TEOVS modifizierter Partikel wurde bezüglich der Vinylgruppen ein kleiner Überschuss p-Hydrochinon zugegeben, um Radikalreaktionen der Vinylgruppen bei den erhöhten Temperaturen vorzubeugen.

Mittels **Gaschromatographie, GC**, ist der Umsatz des Monomeren geprüft worden, in dem von der überstehenden Flüssigkeit des Ansatzes vor und nach der Reaktion eine Probe entnommen und auf bekannte Konzentrationen verdünnt wurde. Als die Messintegrale der Proben vor bzw. nach der Reaktion miteinander ins Verhältnis gesetzt worden sind, wurden die Konzentrationsunterschiede der Messlösungen mit berücksichtigt und normiert. Der Umsatz betrug für alle zu modifizierenden Silane 65 bis 70%.

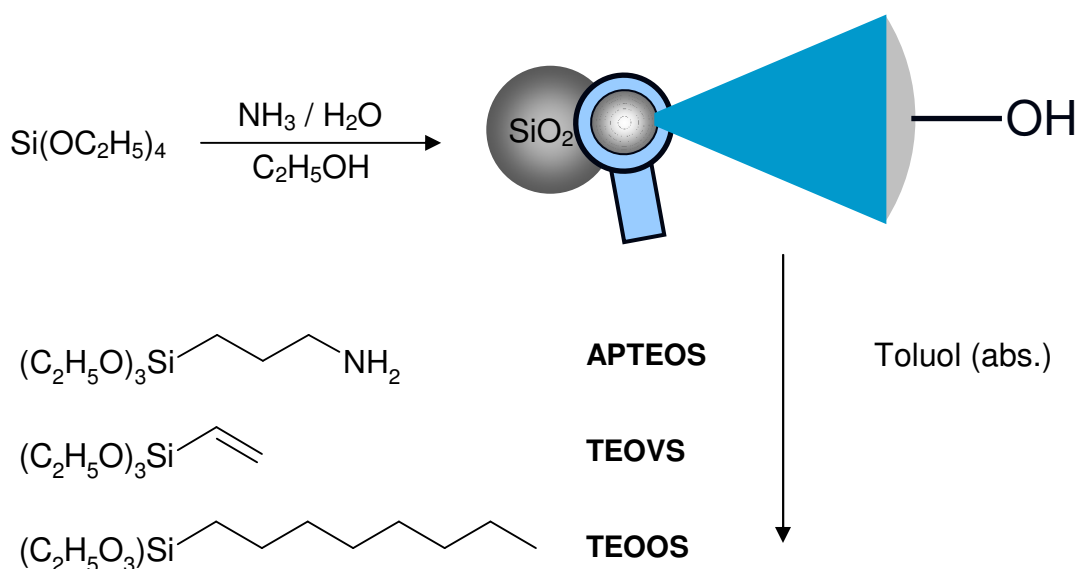


Abb.41: Synthese und Modifizierung der Silikatpartikel

4.1.6 Synthese von Hybridpartikeln aus Silikatkern und Polymerschale durch Grafting-Copolymerisation und Grafting-Onto-Polymerisation

4.1.6.1 Hybridpartikel durch Grafting-Copolymerisation mit Monomeren

Die mit TEOVS modifizierten Silikatpartikel wurden zu 17Gew% in Wasser aufgenommen und 90Mol% (ca.90Gew%) an **Vinylformamid, VFA** (Fa. Aldrich), [199] oder HEMA evtl. inklusive EDMA als Vernetzer hinzu gegeben und 10 Minuten Ultraschallbad dispergiert. Nach einer halben Stunde Spülen mit technischem Stickstoff wurden 6-7Gew% des Initiators 2,2'-**Azo-bis-(isobuttersäureamidin)** Dihydrochlorid, **ABIBA** (Fa. Aldrich), bezogen auf das Schalenmonomer, zur Mischung hinzu gegeben und unter Rühren mit einem mechanischem Rührwerk auf 65°C erhitzt (Abb.42). Der Initiator hat den Vorteil, dass er als Azoinitiator eine niedrige Dissoziationstemperatur hat und als Amidinchlorid zugleich wasserlöslich ist, worauf die Reaktion in Lösung gestartet wird, und die wachsenden Polymerketten anschließend an die Vinylgruppen der Partikel pfpfen. Nach einer halben Stunde stieg die Viskosität des Reaktionsgemisches stark an. Die Reaktion galt nach 6 Stunden als beendet, und die zentrifugierte Suspension wurde mit Wasser gewaschen. Dabei wurden die Partikel aufgeschlämmt und die Mischung vor dem Zentrifugieren im Ultraschallbad 5 Minuten aufgelockert. Nach der achten Wiederholung dieser Prozedur wurde ein letztes Mal mit Ethanol gewaschen. Abschließend trockneten die Partikel werden bei ca. 80 °C im Vakuumofen.

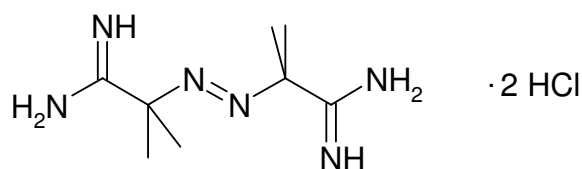


Abb.43: wasserlöslicher Azoinitiator *Azobis-(isobuttersäureamidin) Dihydrochlorid, ABIBA*

4.1.6.2 Hybridpartikel durch Adsorption oder Grafting-Onto-Polymerisation von PHBV

In weiteren Versuchen wurde damit begonnen, PHBV durch Adsorption oder Chemisorption auf Silikatpartikeln abzuscheiden. Die Adsorptionsfähigkeit von PHBV auf Silikatpartikel gibt Auskunft über die Adhäsion zwischen Partikeln und Matrix in Verbundstoffen, wenn Lösungsmittelleffekte eliminiert werden.

Zur Adsorption von PHBV auf Silikatpartikeln wurden Mischungen von absolutem Toluol mit 1Gew% Partikel in der Größenordnung von 250 nm Durchmesser mit zuvor in Chloroform extrahiertem PHBV 5 min im Ultraschallbad dispergiert, anschließend auf 130°C erhitzt und bei ca. 150 U min⁻¹ unter Rückfluss gerührt bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Diese wurde im Zehnminutentakt schrittweise um 5°C bis auf 70°C abgekühlt. Es wurde bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur weiter gerührt.

In einer anderen Variante wurde die Lösung unter kräftigem Rühren in einem Kühlbad aus Isopropanol und Trockeneis auf -80°C abgeschreckt, um zu vermeiden, dass PHBV oberhalb der Glasatemperatur wieder resorbiert wird. Die Mischung wurde mit Wasser ausgeschüttelt und 3 Minuten zentrifugiert. Es bildeten sich zwei flüssige Phasen (Toluol und Wasser). An den Phasengrenzen sammelten sich gelartige Partikel an. Diese wurden mehrere Male mit -20°C kaltem Salzwasser gewaschen. Solche Adsorptionsversuche wurden an mit Oktyl- und Vinylgruppen modifizierten Silikatpartikeln wiederholt.

Bei der Chemisorption von PHBV auf mit Vinylgruppen modifizierte Partikeln im Masseverhältnis 2:1 wurden 4.8Gew% AIBN (Fa. Merck) bezüglich PHBV zur Mischung gegeben und 6 h bei 60°C gerührt. Für radikalische Reaktionen ist sowohl das tertiäre Kohlenstoffatom im PHBV als auch durch β -Spaltung entstandene Segmente an PHBV mit C-C-Doppelbindungen reaktiv (3.2.1). Die Reaktionsmischung wurde anschließend zentrifugiert und der Rückstand mit Chloroform gewaschen. Nach 3 h Extraktion in Chloroform wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Es wird vermutet, dass die Reaktion in zwei miteinander konkurrierenden Mechanismen paarweise unterteilt ist:

1. Pfropfung des PHBV an die Vinylgruppen der Silikatpartikel durch eine Grafting-Onto-Polymerisation unter Initiierung
 - a) der durch die β -Spaltung entstandenen C-C-Doppelbindungen im PHBV
 - b) an den tertiären Kohlenstoffatomen im PHBV über
2. Pfropfung des PHBV an die initiierten Vinylgruppen der Silikatpartikel
 - a) die durch β -Spaltung entstandenen C-C-Doppelbindungen
 - b) den tertiären Kohlenstoffatomen unter Radikalübertragung auf das PHBV

4.2 Herstellung und Verarbeitung von Polymermischungen und Polymerverbundstoffen aus PHBV

PHBV-batch33 wurde von der *Dong Hua University, Department of Polymer Science & Engineering State Key Lab for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, Shanghai 200051, China*, kostenlos erhalten.

4.2.1 Beschreibung der Mischungsprozesse

Homogenisiertes PHBV sowie PHBV-Mischungen und PHBV-Verbundstoffe sind durch Knet- und Mischungsprozesse an einem Mischer (Knetter) *Micro-Compounder* (Fa. DACA Instruments) produziert worden (vergl. 3.1.1). Der Doppelschneckenwellen des Mixers waren gleichlaufend. Sein Fassungsvermögen betrug 5 cm³. Die Verarbeitungstemperatur betrug 178, 180 bzw. 190 °C, die Rotationsgeschwindigkeit der Schneckenwellen 50, 100 bzw. 150 U min⁻¹ und die Verarbeitungszeit 5, 10 bzw. 20 min. Nach Ablauf der Verarbeitungszeit wurde die Polymerschmelze direkt durch Formgebungs- oder Spinprozesse weiterverarbeitet (s. 4.2.2 u. 4.2.4) oder nach dem Herauspressen mittels der rotierenden Schneckenwellen durch den geöffneten Auslass abkühlen gelassen.

Als die bevorzugten Mischungskonditionen für PHBV-Mischungen und PHBV-Verbundstoffe sind im Folgenden aufgelistet:

Mischungs- bzw. Verarbeitungstemperatur	180 °C	(170, 176 °C)*
Rotationsgeschwindigkeit der Schneckenwellen	50 U min ⁻¹	
Mischungs- bzw. Verarbeitungszeit	5 min	(7 min)*

*bei sich direkt anschließenden Spinprozessen

4.2.2 Herstellung von Prüfkörpern für mechanische Untersuchungen

Für die DMTA wurden Schulterstäbe gefertigt. Dazu floss das geknetete und gemischte Material direkt durch ein dem Mischer am Auslass befestigtem Übergangsstück in eine auf 200 °C geheizte Schmelzpfanne. Der Inhalt wurde durch einen Schmelzinjektor *Micro-Injektor* (Fa. DACA Instruments) mit Druckstickstoff in eine auf 70 °C vorgewärmte Schulterstabform gepresst, die nach 1 min gelöst wurde, damit sich das Material auf Umgebungstemperatur abkühlte. Die aus den Schulterstäben mit einem Skalpell für die Messung zurechtgeschnittenen Barren waren 1.51 mm dick und 3.94 mm breit.

Für die Zug-Dehnungsmessungen wurden Filme mit Dicken von 0.2 mm gepresst. Dazu wurden die nach dem Knetprozess auf Umgebungstemperatur abgekühlten Proben mit einer Zange granuliert, in eine Blechschablone aus einer ebenen Unterlage, einem Ramen und einem ebenen Deckel gelegt und mittels einer Schmelzpresse Labopress P200T (Fa. Vogt) bei 100 bar 15 s gepresst. Nach spätestens einer halben Stunde konnten die Filme mühelos mit einer Kelle abgelöst werden.

4.2.3 Herstellung von PHBV-Filmen durch Spincoating

Zur Herstellung von Filmen mit Dicken im Mikrometerbereich wurde PHBV in Chloroform extrahiert. Die erhaltene Lösung enthielt ca. 1Gew% PHBV. Diese ist in einem Spincoatingprozess zu einem Film verarbeitet worden, indem 1 Tropfen aus einer Pasteurpipette aus Glas auf einen zuvor mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigten Siliziumwaver als Substrat bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 250 U

min⁻¹ zugetropft wurde. Nach 30 s wurde die Rotationsgeschwindigkeit auf 2 500 U min⁻¹ erhöht. Als Spincoater diente die Apparatur *P6 700* (Fa. Speedline Technologies)

4.2.4 Beschreibung der Spinnprozesse

4.2.4.1 Vorversuche – Spinnen ohne kontrollierten Durchsatz

Spinnprozesse wurden in Vorversuchen an der Dong Hua Universität in Shanghai an einem Mischer (Knetter) *Micro-Compounder* (Fa. DACA Instruments) mit gleichdrehenden Schneckenwellen vorgenommen (s. 4.2.1). Am Auslass wurde eine Düse mit einem Innendurchmesser von $d = 0.5$ bzw. 1.0 mm befestigt, und der dort austretende Faden auf eine von einem Motor betriebene Rolle aufgewickelt. Die Aufwickelgeschwindigkeit betrug $v = 15.0$ bzw. 11.3 m s⁻¹. Die Mischungs- und Spinnkonditionen sind in Tabelle 3 inklusive Verarbeitungstemperatur, T , Rotationsgeschwindigkeit der Schneckenwellen, ω , und durchschnittlicher Verweilzeit im Mischer, t , zusammengefasst. Der Prozess mit stärkerer thermischer und mechanischer Belastung ist hier als HTHD bezeichnet. Er wurde bei einer höheren Temperatur (HT) und größerem DDR (HD) durchgeführt. Der Prozess mit geringerer Beanspruchung bei niedrigeren Temperaturen (NT) und kleineren DDR (ND) des Materials ist als NTND bezeichnet (Tab.3).

Bei reaktiven Mischungsprozessen mit modifizierten Partikeln oder bei Verwendung harter Partikel erwies sich eine Mischungstemperatur von 170°C als vorteilhafter. Für den Spinnprozess wurde die Temperatur nach einer Mischungszeit von 6 min auf 176°C erhöht.

Prozess	$T / ^\circ\text{C}$	$w / \text{U min}^{-1}$	t / min	d / mm	$v / \text{m s}^{-1}$
HTHD	176	50	7	0.5	15.0
NTND	170*	50	7	1.0	11.3

Tab.3: Mischungs- und Spinnkonditionen bei PHBV-Mischungen und PHBV-Verbundstoffen zum Spinnen ohne kontrollierten Durchsatz

* bei harten oder reaktiven Partikeln musste die Temperatur vor Austritt des Fadens auf 176°C erhöht werden.

4.2.4.2 Kolbenspinnen

Spinnprozesse an einer zusammengestellten Kolbenspinnapparatur wurden am IPF durchgeführt. Der bereits vorher durch Mischungsprozesse hergestellte und anschließend granulierten Verbundstoff wurde in einen Kolben gefüllt. Ein Stempel drückte bei 180°C mit vorgegebener Geschwindigkeit das Granulat durch eine Düse, und der austretende Faden wurde auf eine bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten betriebene Rolle gewickelt. Dabei musste gewährleistet sein, dass es während des Aufheizens der Verbundstoffe nicht zu einer Entmischung von Partikeln und Matrix kommt. Die für die Prozesse mit der Kolbenspinnanlage gewählten Konditionen sind im Folgenden aufgelistet. Bei den Spinnprozessen wurden der Durchsatz und die Aufwickelgeschwindigkeiten variiert und die erwarteten Titer und Durchmesser der Fäden berechnet (s. 3.1.3) (Tab.4). Ferner sind die berechneten Durchmesser denen unter dem Lichtmikroskop beobachteten Durchmesser gegenübergestellt.

Düsendurchmesser	0.3 mm
Spinntemperatur	180°C
Aufheizphase	5 min
Kolbendruck	35 bar
Kapillarkonstante	$K = 2$ mit $K = L D^{-1}$
Abzugsgeschwindigkeiten	25, 50 bzw. 150 m min ⁻¹
Durchsätze	0.08, 0.16, 0,47 bzw. 0.93 cm ³ min ⁻¹

Tab.4: Konditionen beim Spinnprozess an der Kolbenspinnapparatur
L: Kapillarlänge; D: Kapillardurchmesser

4.3 Durchführung der mechanischen Messmethoden

4.3.1 Zug-Dehnungsmessungen

Zug-Dehnungsmessungen wurden an der Apparatur *Z 2,5* (Fa. Zwick) am IPF durchgeführt. Aus den hergestellten Filmen (s. 4.2.2) wurden Schulterstäbe von 2 mm Breite an der verjögten Stelle, 0.2 mm Dicke und einer Gesamtlänge von 20 mm gestanzt. Die Messbedingungen wurden gemäß der Prüfnorm i.A. ISO 527-2 bei 25 °C gewählt. Die Vorkraft betrug 0.1 N mm⁻² und die Zuggeschwindigkeit 1 mm min⁻¹. Der Young-Modul wurde zwischen 0.5 und 1.0% Dehnung ermittelt.

Zug-Dehnungsmessungen an einzelnen PHBV-Fäden wurden an Spannungsprüfer für Fäden und Fasern *XQ-1* (LiPu Institute of Application Science and Technology, Shanghai) an der Dong Hua Universität in Shanghai durchgeführt.

4.3.2 Dynamisch Mechanische Thermoanalyse

Zur DMTA und Kriechexperimenten sowie zur Untersuchung der Hysterese wurden aus gepressten Schulterstäben zurechtgeschnittene Barren verwendet (s. 4.2.2). Alle Untersuchungen wurden an der Apparatur *DMA 2980* (Fa. TA Instruments) durchgeführt. Zu allen Untersuchungen und Messungen wurde die 1-Punkt-Biegemethode gewählt. Der Abstand der Punkte, an denen die Prüfbarren eingespannt waren, betrug 16.65 mm.

Bei der DMTA wurde die Probe vor der Messung auf -60 °C abgekühlt. Nachdem sich Temperaturkonstanz eingestellt hatte, betrug die Heizrate während der Messung 5 °C min⁻¹. Die Messfrequenzen waren 1, 5, 10 und 30 Hz bei einer Amplitude von 30 µm. Bei 120 °C wurde die Messung abgebrochen.

Bei den Kriechexperimenten und zur Untersuchung der Hysterese betrug die Vorkraft auf die Prüfbarren 1.0 N. Bei 25 °C wurde der zeitliche Verlauf der Biegung unter einer einwirkenden Kraft von 1.55 N (3 MPa) verfolgt. Nach 30 min wurde die Probe für 10 min in die Ausgangsposition gebracht und die Messung für weitere 30 min unter den gleichen Bedingungen wie beim ersten Bieungszyklus wiederholt.

4.3.3 Härtemessungen nach DIN EN ISO 14577

Messungen der Eindringhärte wurden an der Apparatur *Fischerscope* (Fa. Fischer) an den unbelasteten Resten der Schulterstäbe, aus denen die Barren für die DMTA und Kriechexperimente geschnitten worden sind, durchgeführt. Dabei wurde die Methode nach Martens unter der Norm DIN EN ISO 14577 angewandt. Der Indenter war eine Vickerspyramide *MK 250* aus Diamant mit einem Öffnungswinkel von 136° . Die Vorkraft betrug 0.4 mN. Eine zusätzliche Kraft wurde während der Messung in 15 s gleichmäßig bis 1.0 N aufgebaut und weitere 15 s aufrechterhalten. Anschließend wurde die Kraft in 15 s gleichmäßig bis auf die Vorkraft zurückgenommen und weitere 15 s das Kriechverhalten verfolgt.

Die Maximalkraft wurde so gewählt, dass die maximale Eindringhärte bei allen Proben im Schnitt 1.31% der Probendicke betrug.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Mikropartikel

5.1.1 Polystyrolpartikel

Untersuchungen der Dispersionen mit Hilfe der **Dynamischen Lichtstreuung, DLS**, ergaben, dass die Rührgeschwindigkeit kaum einen Einfluss auf die Partikelgrößen und die Dispersität der Partikelgrößen hat. Es wurden Versuche an 5 und 10Gew% Dispersionen vorgenommen. Die Rührgeschwindigkeiten bei der Emulsionspolymerisation betrugen 300, 500 bzw. 700 U min⁻¹ (Abb.43). Allerdings ging eine leichte Abnahme des Umsatzes mit höheren Rührgeschwindigkeiten einher. Aus diesen Gründen wurde für die Synthesen der Polymerpartikel eine Rührgeschwindigkeit von 300 U min⁻¹ bevorzugt.

Abbildung 44 präsentiert die starke Abhängigkeit der Partikelgröße von der Emulgatormenge an NaDS. Auch hier werden die Dispersionen mit höherem Monomergehalt etwas, wenn auch sehr geringfügig, stärker beeinflusst. Höhere Emulgatorkonzentrationen führen zu einer erhöhten Bildung an kleineren Mizellen mit größerer Oberfläche und dadurch zur Bildung mehrerer und kleinerer Partikel.

Die Initiatormenge hat einen sekundären Einfluss auf die Partikelgrößen. Durch erhöhte Initiatorkonzentrationen werden mehrere Startreaktionen ausgelöst. Während der Polymerisation koagulieren die Oligomere in kleineren Verbänden, in denen die Polymerisation weiter voranschreitet und bilden somit die Partikel. Wegen dieser Koagulation kommt es zur Ausbildung kleinerer Partikel. Die Koagulation hebt diesen Effekt aber weitgehend auf, und der Initiator nimmt letztlich doch nur einen geringen Einfluss auf die Partikelgröße.

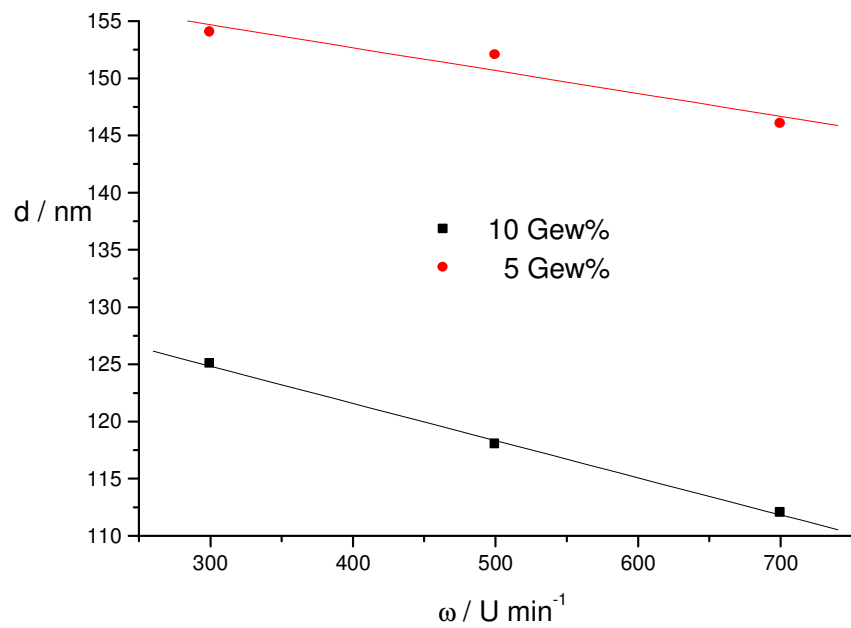


Abb.43: Abhängigkeit der Partikelgröße von der Rührgeschwindigkeit

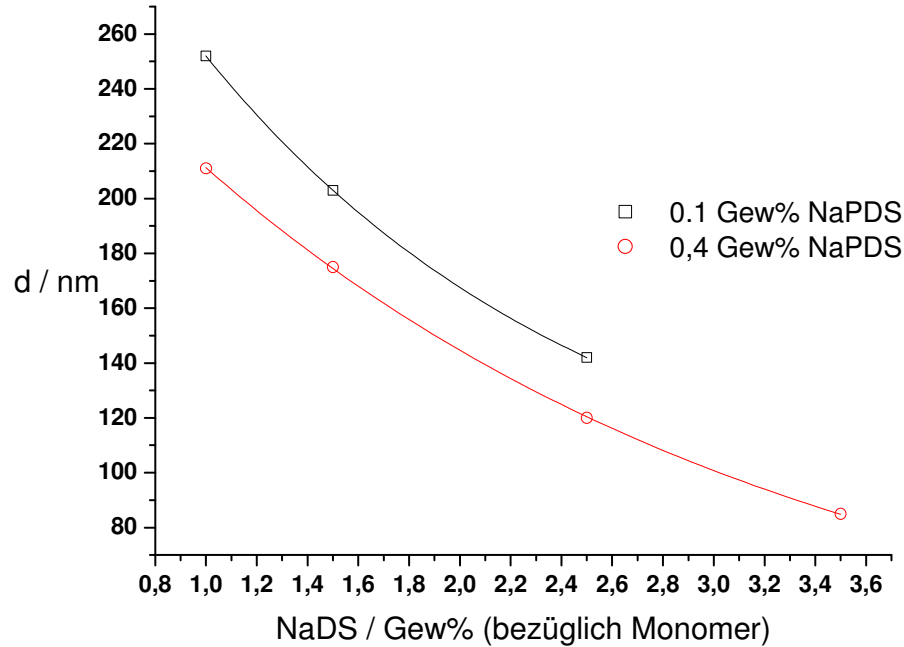


Abb.44: Abhängigkeit der Partikelgrößen von der Emulgatorkonzentration an NaDS

5.1.2 Vernetzte Polystyrolpartikel

Abbildung 45 zeigt die Umsatzkurven der Emulsionspolymerisation für vernetzte und unvernetzte PS-Partikel. Je höher der Emulgatoranteil ist, desto kleiner sind die Partikel und größer deren Oberfläche, wodurch leichter weiteres Monomer adsorbiert werden kann. Dies hat eine schnellere Polymerisation zur Folge. Der Vernetzer beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit kaum. Meist führen Ansätze mit DVB allerdings zu etwas geringeren Umsätzen.

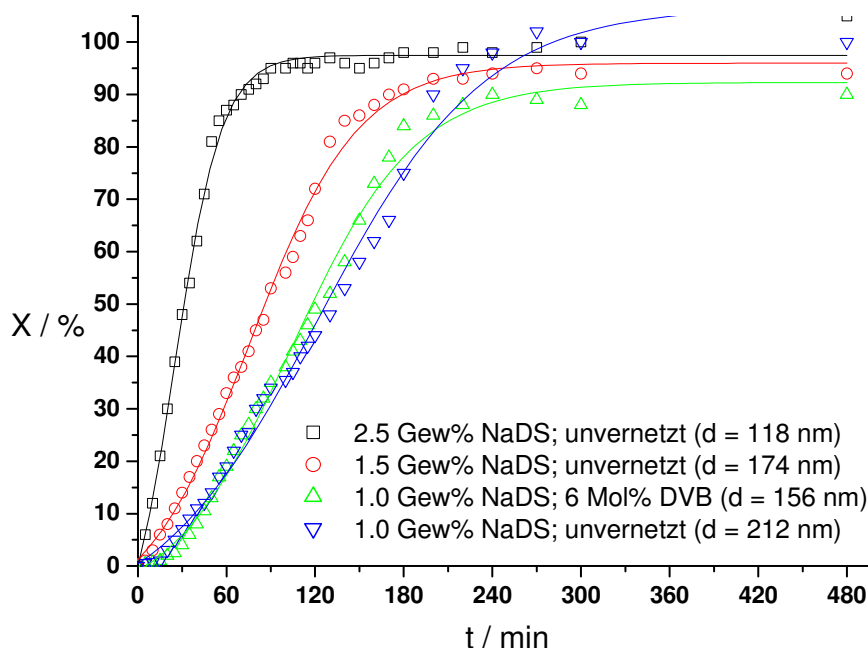


Abb.45: Umsatzkurven für vernetzte und unvernetzte PS-Partikel

Bei den unterschiedlich stark mit DVB vernetzten PS-Partikeln (1.0Gew% NaDS, 0.4Gew% NaPDS, 10Gew% Monomer) ist eine starke Kontraktion bei höheren Konzentrationen an Vernetzer zu beobachten (Abb.46). Oberhalb 3 Mol% Vernetzer scheinen die Netzwerke bereits so dicht miteinander verknüpft zu sein, dass höhere Vernetzerkonzentrationen kaum noch Einfluss auf die Partikelgröße haben. Bei den Monomeranteilen des Vernetzers ist berücksichtigt worden, dass das eingesetzte ein Isomerengemisch zu 60 % war.

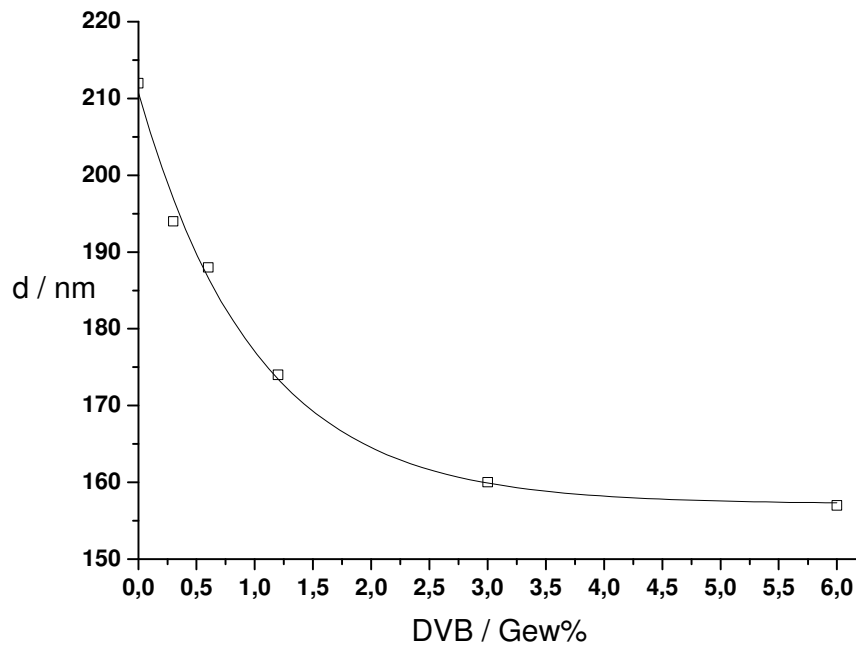


Abb.46: Abhängigkeit der Partikelgrößen von der Vernetzerkonzentration an DVB

Mittels der Photonenkorrelationsspektroskopie, **PCS** (Photon **C**orrelation **S**pektroskopie), wurde die Polydispersität der Proben ermittelt. Im Zusammenhang mit der Partikelgröße wird ein exponentieller Abfall der Dispersität erwartet, der gegen Null geht (Abb.47). Indes nimmt sie immer mehr ab, was auf einen verstärkten Einfluss höherer Mengen DVB hindeutet, die die Polydispersität zusätzlich verringern.

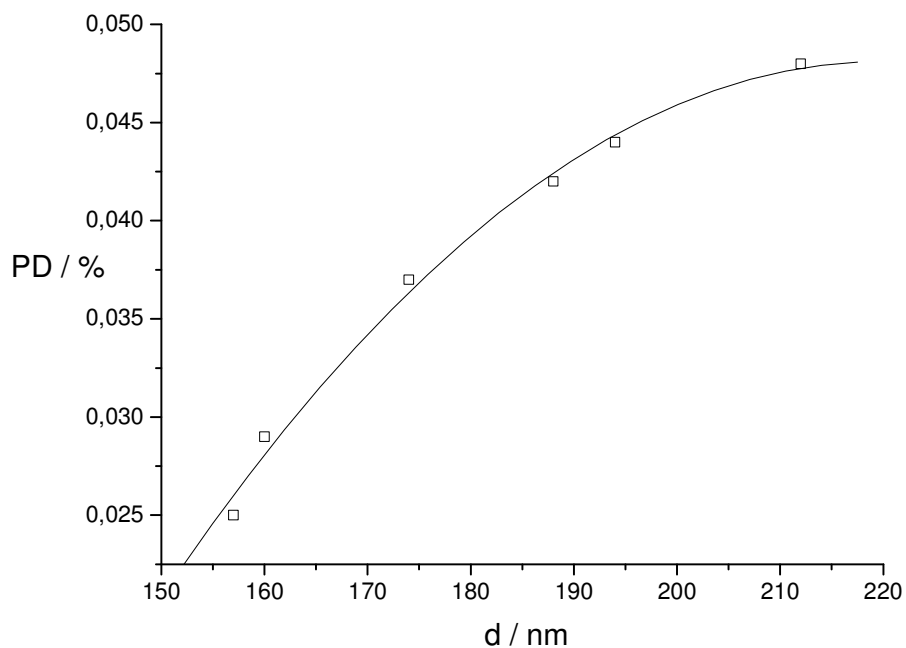


Abb.47: Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung von den Partikeldurchmessern

Mit der DSC wurden die Glasübergangstemperaturen der PS-Partikel in Abhängigkeit des DVB-Anteils bestimmt. Die Glasübergangstemperatur steigt bei geringem Vernetzeranteil proportional zum Anteil an DVB (Abb.48). Abbildung 49 zeigt, dass die Glasübergänge mit zunehmenden Vernetzeranteil immer schlechter zu erkennen sind.

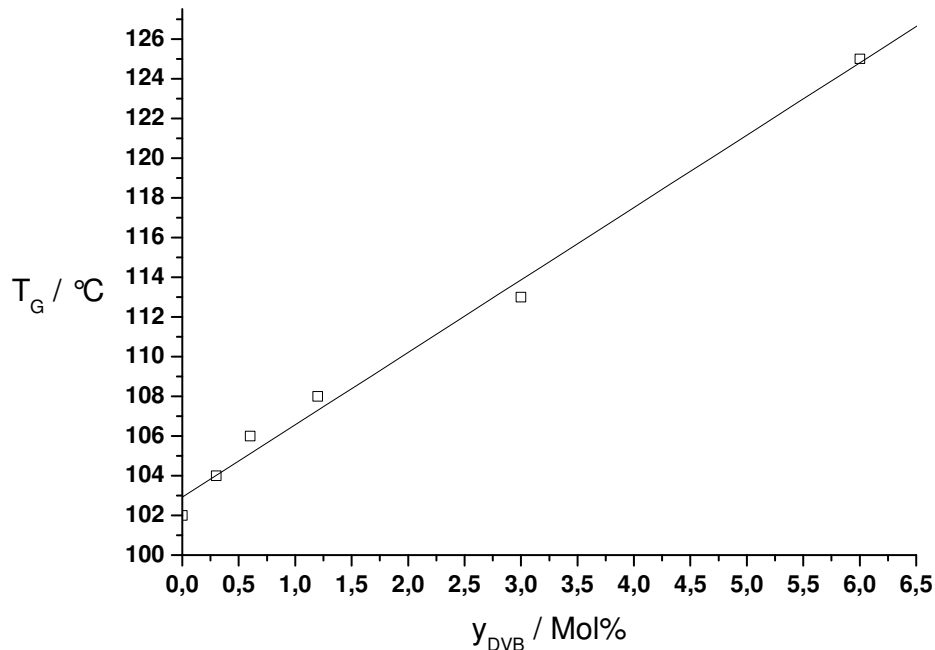


Abb.48: Glasübergangstemperaturen stehen im linearen Zusammenhang mit dem Vernetzungsgrad bei hinreichend kleinen Mengen an Vernetzer

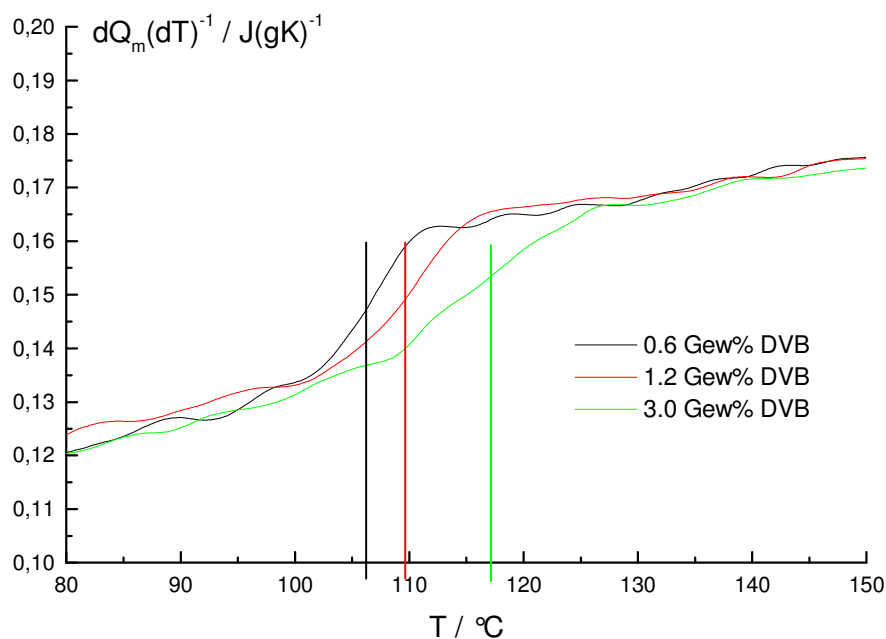
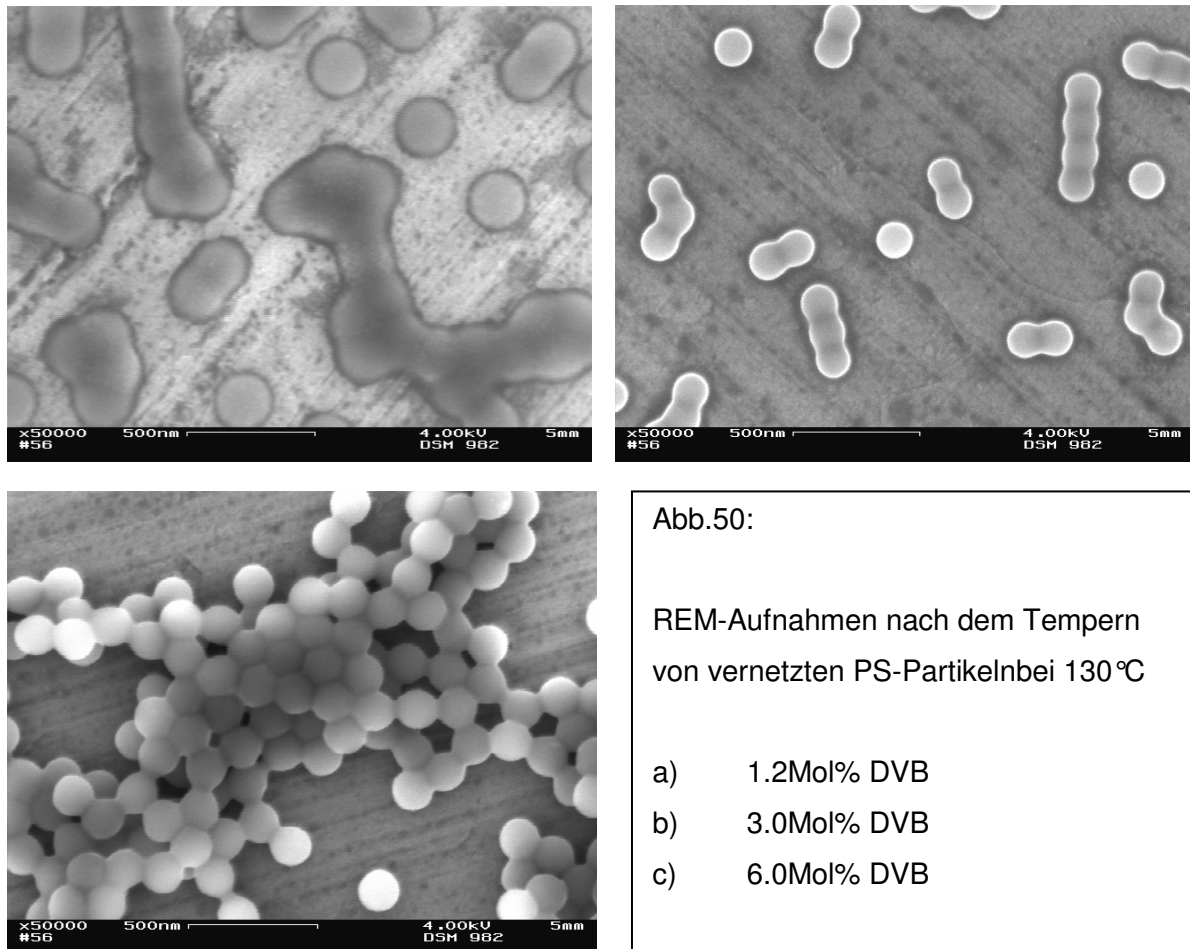


Abb.49: DSC-Kurven vernetzter Polystyrolpartikel

Je größer der Vernetzungsgrad einer Probe, desto kleiner sind die Netzwerksegmente und damit die Wahrscheinlichkeit, dass diese sich miteinander verwirren, womit der Glasübergang immer schwächer ausgeprägt ist. Andererseits muss bei kleineren miteinander verschlauften Netzwerksegmenten mehr Energie aufgebracht werden, um diese zu entwirren.

Der Vernetzer erhöht die Glasübergangstemperatur. Für eine mechanische Belastung der Verbundstoffe durch Schlag oder dem Verhalten bei Schmelzprozessen ist diese eine wichtige Größe, da die Partikel bei Temperaturen oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur erweichen und sich dadurch auch die Wirkungsweise auf die Polymermatrix ändert. Gleichzeitig nimmt die Beweglichkeit der Segmente auch nach Überschreiten der Glasübergangstemperatur mit zunehmenden Vernetzeranteil ab, und es kommt im Allgemeinen zu weniger Verwirrungen, worauf sich der Glasübergang immer weniger bemerkbar macht. Diese Tendenz ist anhand der DSC-Kurven in Abbildung 49 zu erkennen. Eine Mindestmenge an Vernetzer ist jedoch erforderlich, da die Partikel bei der Extrudierung ihre Kugelform beibehalten sollen, wodurch sie auch besser in der Matrix dispergierbar sind. Daher wurden die Partikel ca. 10 h oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur auf 130 °C im Ofen erhitzt und anschließend auf Filmbildung unter dem **Rasterelektronenmikroskop, REM**, untersucht. Wie die Abbildungen 50a bis 49c zeigen, sind die Partikel erst bei einem Vernetzeranteil von 6 Mol% nicht mehr miteinander verschmelzbar. Bei kleineren Vernetzermengen sind die Vernetzungsgrade zu gering, dass sich lose Polymerketten im großmaschigen chemischen Netzwerk befinden, die oberhalb der Glasübergangstemperatur bei genügend langer Zeit heraus difundieren und die hinterbliebenen Partikel zu einem Film verkleben. Diese Vermutungen wurden gestützt von Löslichkeitsversuchen und anschließenden Messungen durch die **Gelpermeationschromatographie, GPC**. Die vernetzten Partikel sind sowohl in Toluol als auch in THF unlöslich. Allerdings wurde bei denen in THF gequollenen Partikeln nach Behandlung im Ultraschallbad und deren Sedimentation die überstehende klare Flüssigkeit entnommen und mittels GPC untersucht. Bei den PS-Proben finden sich Polymerketten mit ähnlicher Molmasse und Molmassenverteilung wieder, wie sie bei den unvernetzten Proben, die unter gleichen Bedingungen synthetisiert worden sind, beobachtet werden.



5.1.3 Vernetzte Copolymerpartikel aus Styrol und Acrylaten

Mit der Synthese von Copolymerpartikeln sollte der Einfluss an Comonomeranteil auf die Glasstemperatur, die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung ermittelt werden. Alle drei Größen sind entscheidend für die mechanischen Eigenschaften der Polymermischungen.

Abbildung 51 präsentiert die Umsätze zu unvernetzten Copolymerpartikeln. Unter gleichen Synthesebedingungen wurden hier 1.2 Gew% Emulgator und 0.4 Gew% Initiator eingesetzt. Trotz der geringeren Wasserlöslichkeit polymerisiert BA schneller als BMA. Wegen der schnellen Reaktionen wurde bereits vor $t = 0$ der Umsatz bestimmt; für $t \geq 0$ hat das Thermostat die Reaktionstemperatur von 75 °C erreicht. Bei $t = -10$ min ist bereits eine Temperatur von 50 °C erreicht worden. Die Comonomerdispersionen enthielten einen Acrylatanteil von jeweils 40 Mol%. Dem entsprechend ähneln die Umsatzkurven etwas mehr der ausschließlichen Emulsionspolymerisation mit Styrol. Dies kann darüber hinaus als ein Hinweis dienen,

dass die entstandenen Partikel keine Blockcopolymerpartikel mit Kern-Schale-Struktur sind.

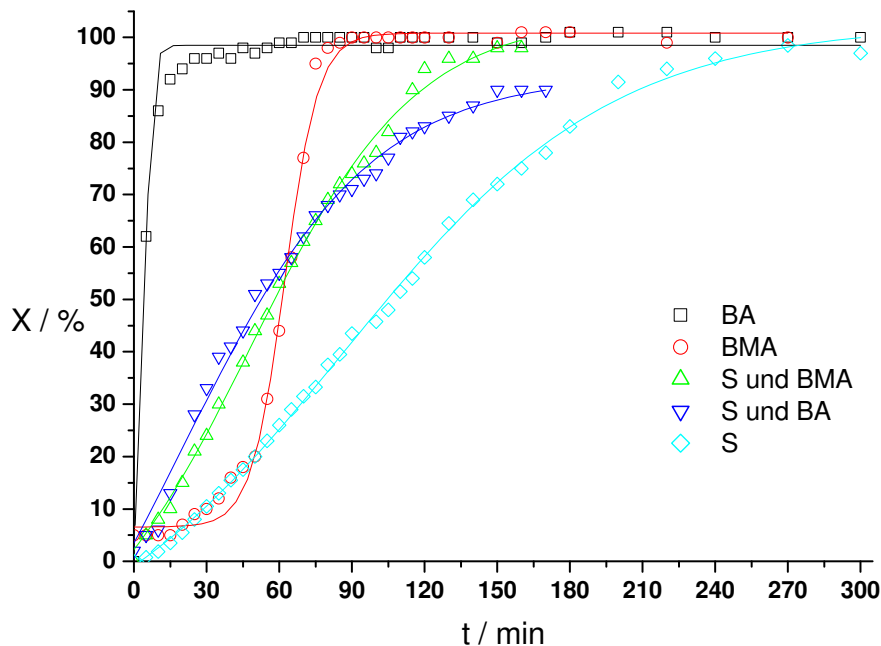


Abb.51: Umsatzkurven unvernetzter Copolymerpartikeln.

Die Partikeldurchmesser der Copolymerpartikel nehmen mit zunehmenden Acrylatanteil ab, was durch die bessere Wasserlöslichkeit der Acrylatmonomere zu erklären ist, wobei die zunächst initiierten Acrylate an Acrylaten reiche Oligomere bilden und diese bei der weiteren Polymerisation im Partikel die Wirkung des Emulgators unterstützen (Tab.8). Dieser Effekt ist bei BMA jedoch stärker ausgeprägt als bei BA, was an einer zusätzlichen sterischen Stabilisation liegen könnte.

In Abbildung 52 ist dies anhand unvernetzter Copolymerpartikel graphisch dargestellt. Auffallend ist, dass die Polydispersität der reinen Polyacrylat- bzw. PS-Partikel größer sind als die der Copolymerpartikel (Abb.53).

Monomer	L / g l ⁻¹	L / g mol ⁻¹
Styrol	0.24	23
BA	2.0	156
BMA	5.8	408

Tab.8: Löslichkeiten der Monomere in Wasser bei 25°C [201]

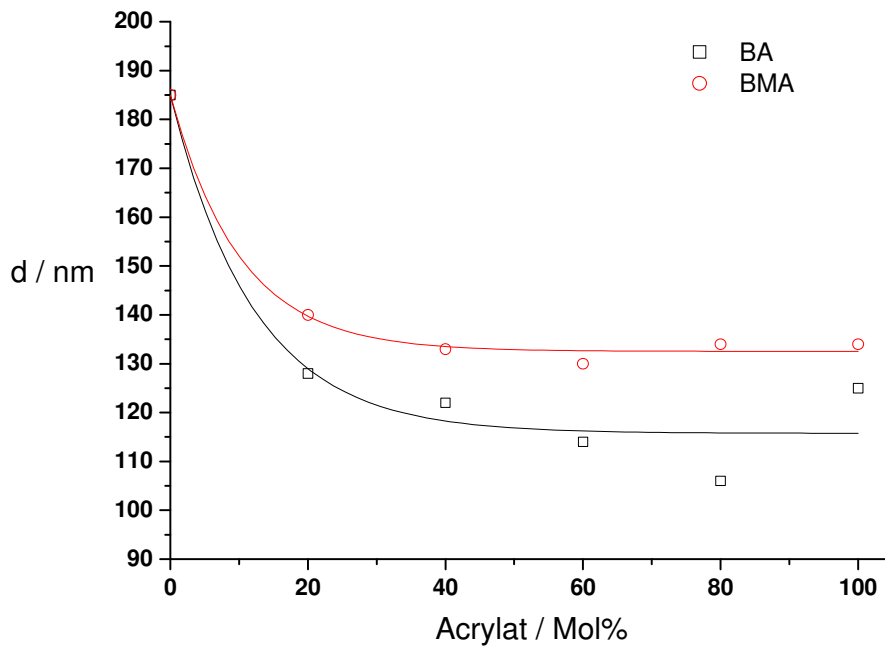


Abb.52: Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Acrylatkonzentration

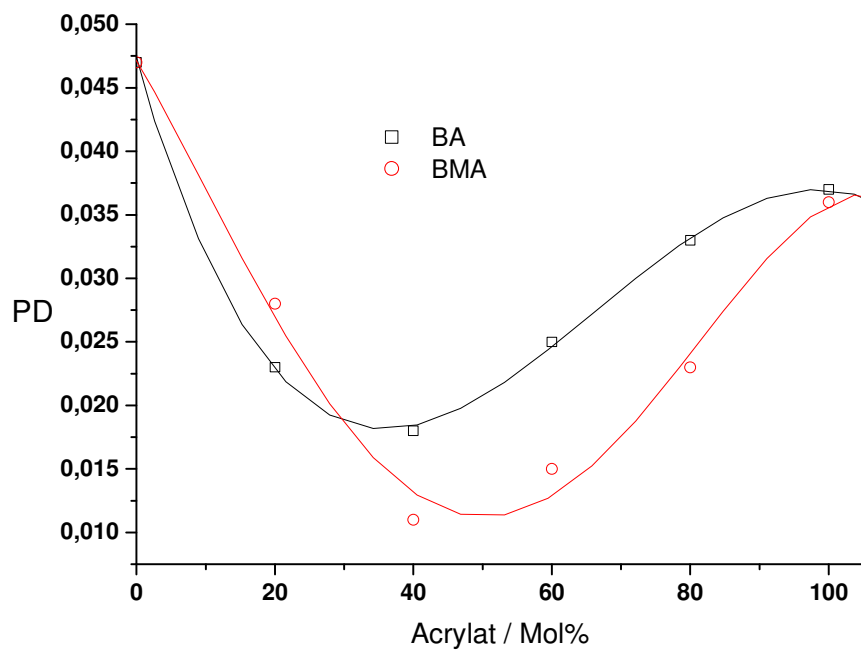


Abb.53: Abhängigkeit der Partikelgrößenverteilung von der Acrylatkonzentration

Bei Gegenwart von Vernetzer ist dieses Verhalten etwas weniger stark ausgeprägt. In den folgenden Abbildungen 54 und 55 sind die Einflüsse von Comonomer und Vernetzer auf die Partikelgrößen dargestellt. Die Angaben in Mol% beziehen sich jeweils auf die entsprechende Komponente und Styrol.

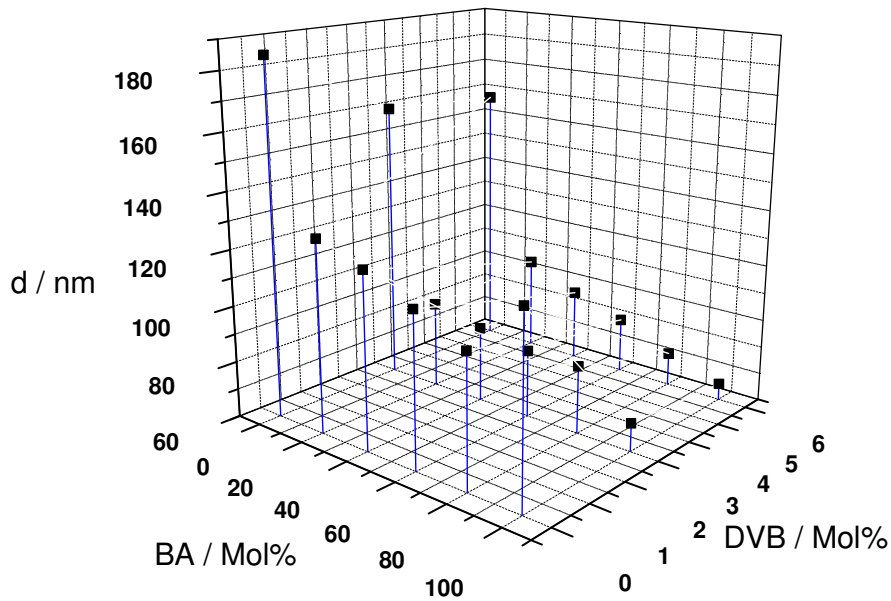


Abb.54: Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Konzentration an BA bzw. DVB

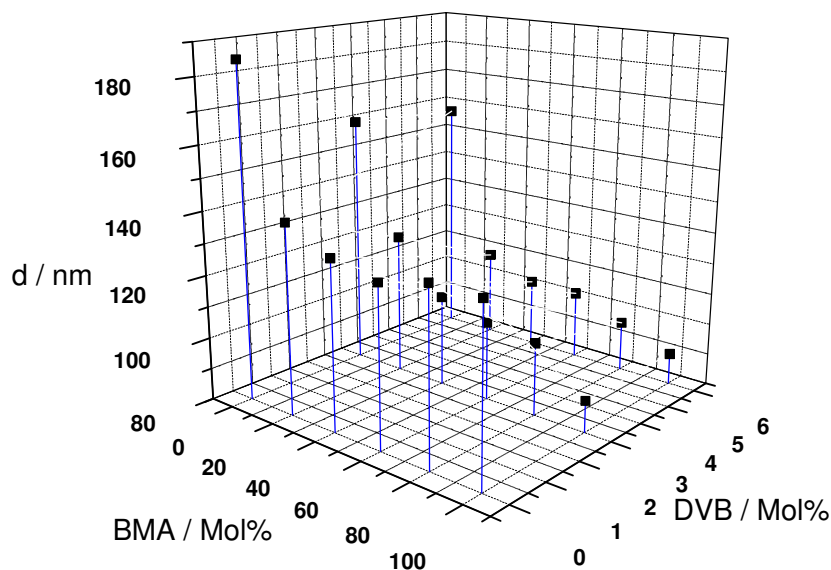


Abb.55: Abhängigkeit der Partikeldurchmesser von der Konzentration an BMA bzw. DVB

Die Glastemperaturen der Copolymerpartikel wurden in Abhängigkeit des Acrylatanteils gemessen und die Werte mit denen nach der Gleichung von Fox (23) bzw. Couchman (24) [29,30-32] (s. 3.1.4.2) bzw. errechneten Ergebnissen verglichen. Dies ist in den folgenden Abbildungen 56 für BA und 57 für BMA dargestellt. Für die Berechnung mittels der Couchman- bzw. Fox-Gleichung wurden die für die Homopolymere mittels DSC ermittelten Glastemperaturen eingesetzt.

Polymer	$T_{G(DSC)}$	$T_{G[202]}$
PS	102	109
PBA	-48	-54
PBMA	29	20

Tab.6: Mittels DSC gemessene Glasübergangstemperaturen verglichen mit Angaben aus Tabellenwerken [202]

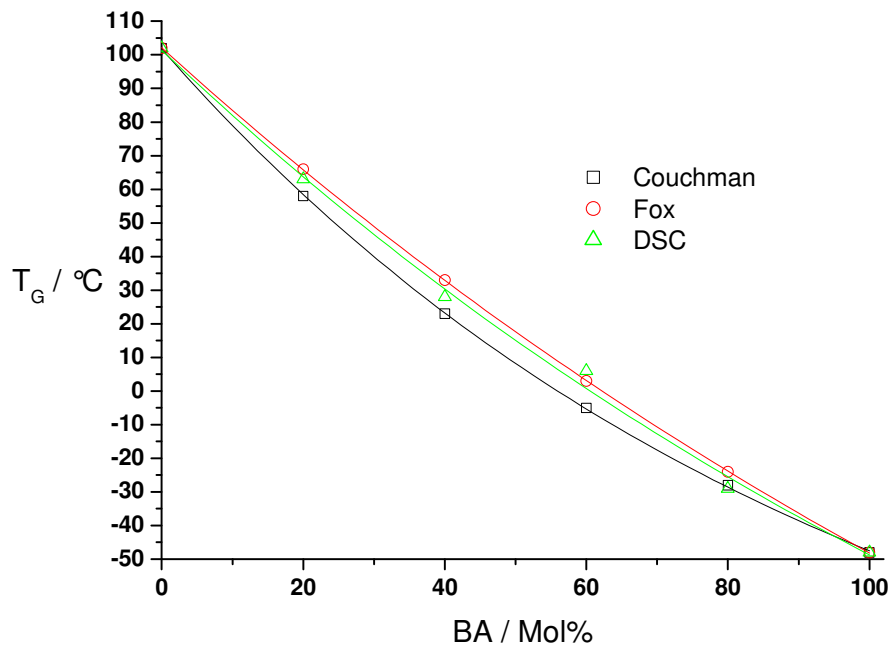


Abb.56: Glastemperatur in Abhängigkeit vom Anteil an Butylmethacrylat

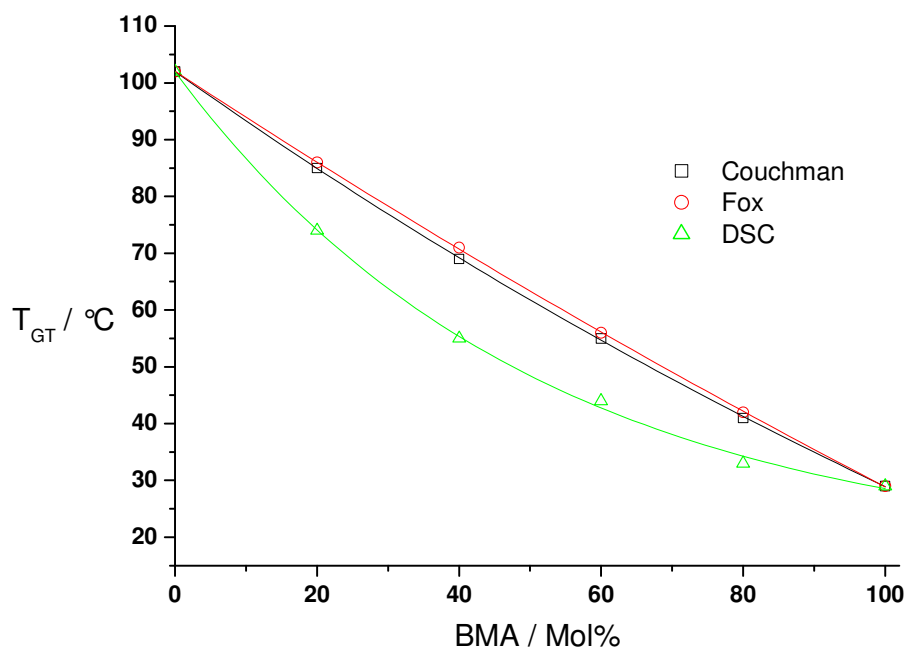


Abb.57: Glastemperatur in Abhängigkeit vom Anteil an Butylmethacrylat

Für BA liegen die ermittelten Glastemperaturen zwischen den theoretisch ermittelten Werten. Im Allgemeinen zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Für BMA weichen die gemessenen Werte erheblich von den errechneten ab und sind kleiner. Es wurde bei jeder Probe jedoch nur ein Glasübergang beobachtet, was darauf hinweist, dass sich keine Blockcopolymere mit signifikanten Blocklängen ausgebildet haben, die z.B. bei der Emulsionspolymerisation zur Bildung einer Kern-Schale-Struktur in den Partikel hätten führen können.

5.1.4 Modifizierte Polystyrolpartikel

Bei den durch Monomere mit funktionellen Gruppen modifizierten PS-Partikeln sollte die Selektivität der jeweiligen Synthesemethode (s. 4.1.2.1 u. 4.1.2.2) sowie der Einfluss auf die Partikelgrößen und -größenverteilungen untersucht werden, und ob die Dispersionen stabil sind. Letztes ist für die Herstellung der Verbundstoffe allerdings nicht erforderlich, sofern die Partikel bei einer Agglomeration aufgrund einer niedrigen Glas temperatur nicht miteinander verkleben. Die Stabilität der Dispersionen wurde für Anwendungen auf anderen Gebieten untersucht. Ferner waren bei den modifizierten Partikeln die Morphologie und die Effizienz der Oberflächenmodifikation von Bedeutung.

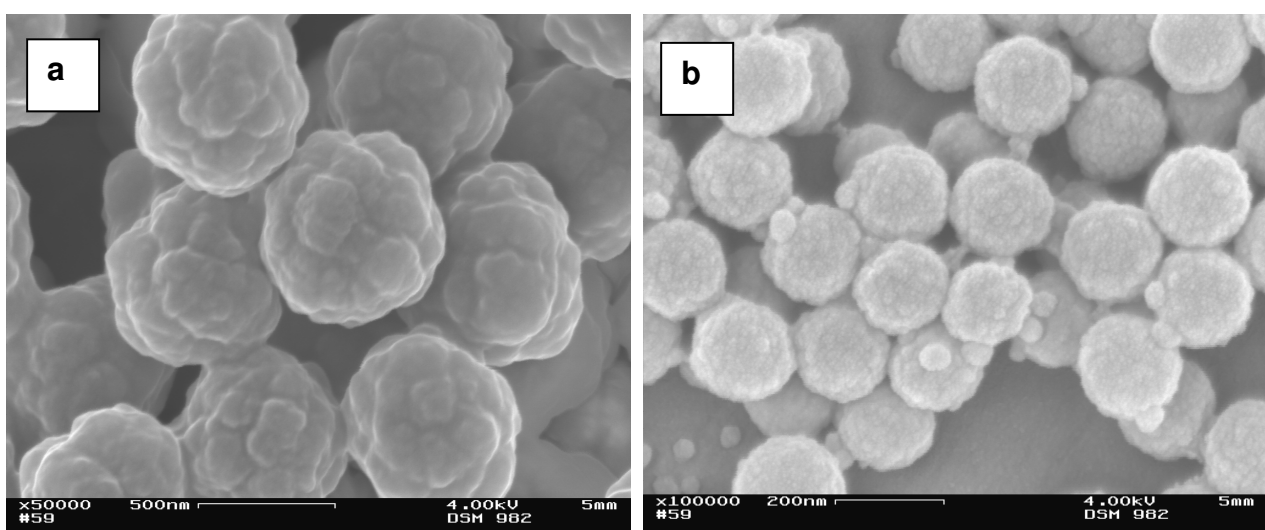


Abb.58: Mit HEMA modifizierte und vernetzte PS-Partikel
a) nach der einstufigen Methode b) nach der zweistufigen Methode

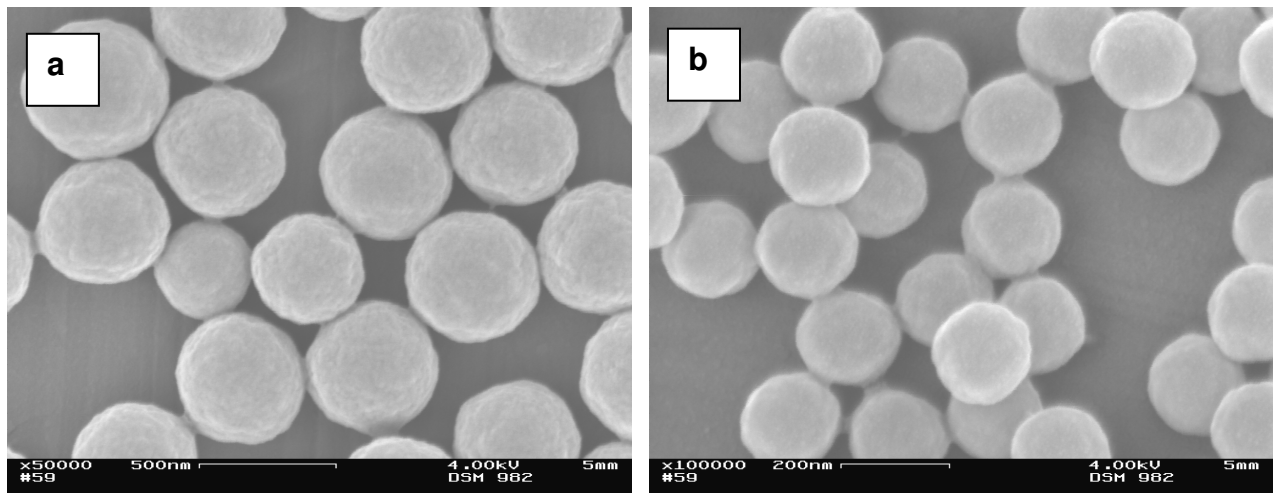


Abb.59: Mit HBMA modifizierte und mit 6Mol% DVB vernetzte PS-Partikel
a) nach der einstufigen Methode b) nach der zweistufigen Methode

REM-Aufnahmen zeigten mit Ausnahme der Ansätze, bei denen MEP zur Modifikation verwendet wurde, kugelförmige Partikel (Abb.58 u. 59). Die nach der zweistufigen Methode synthetisierten Partikel haben eine weniger raue Oberfläche, wohingegen die nach der emulgatorfreien einstufigen Methode synthetisierten wesentlich größeren Partikel eine raue, domänenreiche Oberfläche aufweisen. Die Abbildungen 58 und 59 zeigen jeweils mit 10 Mol% Monomer modifizierten und 6 Mol% DVB vernetzten PS-Partikel, die nach der einstufigen bzw. zweistufigen Methode synthetisiert worden sind.

An weiteren Aufnahmen von Partikeln, die nach der einstufigen Methode mit NIPAm, AAm, AA, MGE und AGE modifiziert worden sind, ist zu erkennen, dass sich die Löslichkeit der funktionellen Monomere in der Größe der Domänen widerspiegelt (Abb.60a-e, S.117). Mit dem in Wasser am besten löslichen AA startet die Polymerisation mit der Bildung von Polymerketten mit einem besonders hohen Anteil an AA. Durch Übertragungsreaktionen und zugleich der geringeren Kompatibilität mit dem wasserunlöslichen Styrol quellen die entstandenen AA-Oligomere schlechter, und es kommt es zunehmend zu einer Bildung von sehr an Styrol reichen sekundären Polymerketten, die zur Koagulation der der Primärpartikel beitragen. In dieser Art wurde der Mechanismus bei mit HEMA modifizierten PS-Partikeln vorgeschlagen. Geringere Mengen an HEMA führen zu an HEMA ärmeren Oligomeren. Die Ausbildung sekundärer PS-Ketten ist weniger stark ausgeprägt, wodurch eine Agglomeration zeitiger stattfindet und die Partikel gleichförmiger wachsen [203].

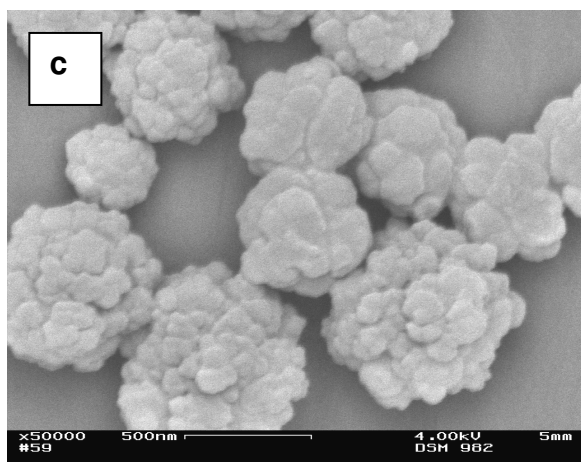
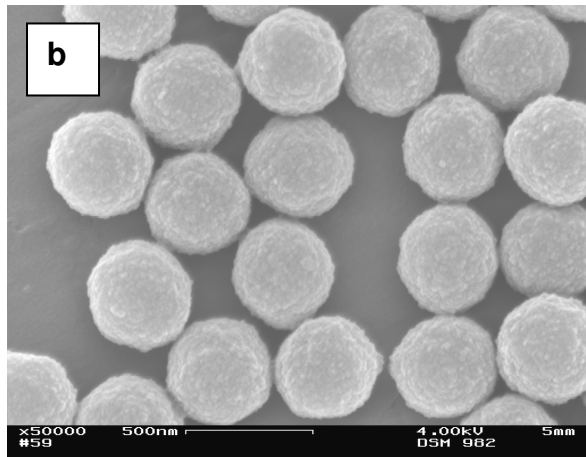
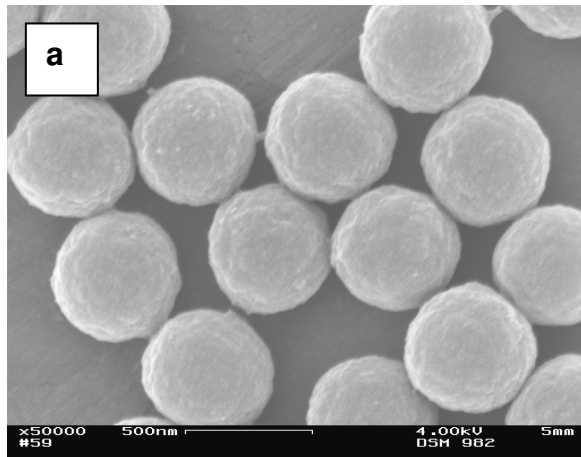
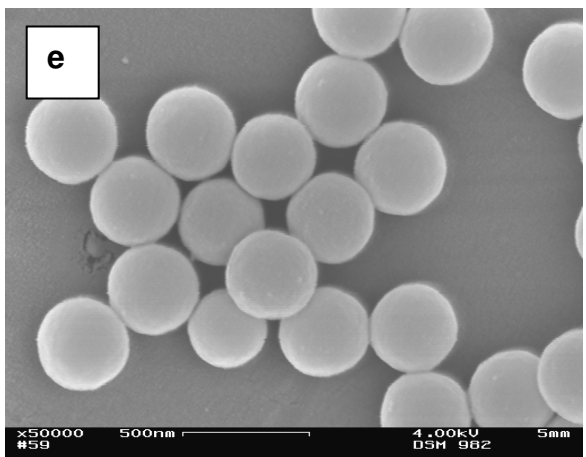
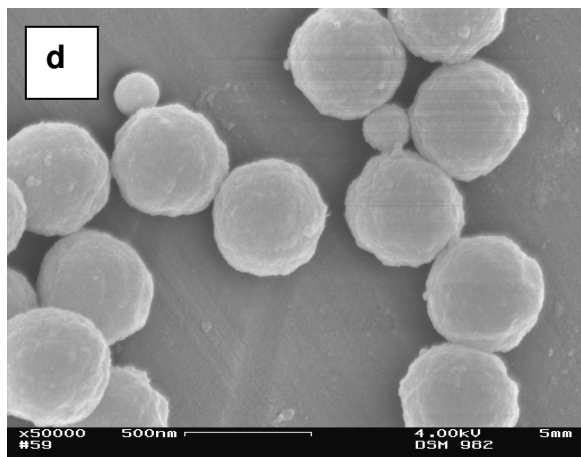


Abb.60:
weitere mit 6Mol% DVB vernetzte PS-
Partikel, modifiziert mit

a	NIPAm
b	AAm
c	AA
d	MGE
e	AGE

nach einstufiger Methode



Bei der Synthese unvernetzter Partikeln nach der einstufigen Methode wurde der Anteil an HEMA variiert. Die HEMA-Domänen wachsen mit steigendem HEMA-Anteil. Bei Partikeln aus weniger als 5 Mol% HEMA sind die Domänen verschwindend klein und können nur noch schlecht zur Stabilisierung der Dispersion beitragen. Bei Partikeln aus mehr als 15 Mol% HEMA kommt es zu einer solch verspäteten Koagulation, dass die Partikel unförmig werden. Dies lässt sich fortsetzen bis zu

einem HEMA-Anteil, bei dem unkontrollierte Agglomeration eintritt und Partikel nicht mehr auf dem Wege einer Emulsionspolymerisation, sondern einer Dispersionspolymerisation synthetisierbar sind. Jener Mechanismus, der auch schon bei den mit AA modifizierten Partikeln erwähnt worden ist, findet eine weitere Bestätigung durch die DLS (Abb.61). Die kleineren durch die zweistufige Methode synthetisierten Partikel haben eine entsprechend kleine Größenverteilung. Diese fällt bei den größeren nach der einstufigen Methode synthetisierten Partikeln erwartungsgemäß größer aus. Allerdings ist auffällig, dass die Größenverteilung der mit HEMA modifizierten Partikel wesentlich breiter ausfällt als die der mit HBMA modifizierten, was im Einklang mit der größeren Tendenz zur Unförmigkeit der mit HEMA modifizierten Partikel in Abbildung 57.

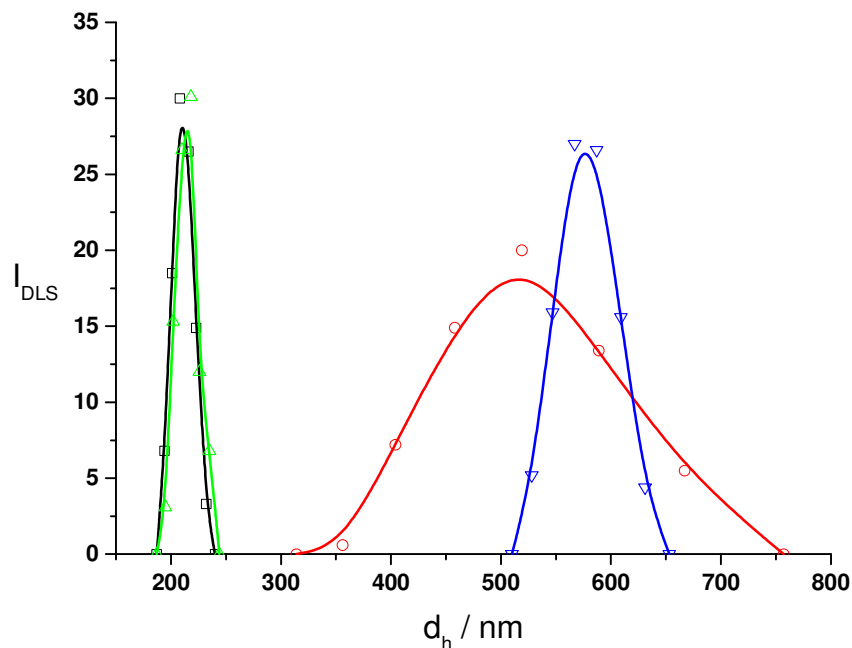


Abb.61: Partikelgrößen und Größenverteilung vernetzter PS-Partikel, modifiziert mit 10Mol%

- HEMA nach der zweistufigen Methode
- HEMA nach der einstufigen Methode
- HBMA nach der zweistufigen Methode
- HBMA nach der einstufigen Methode

In den Abbildungen 62a-d ist eine Versuchsreihe unvernetzter mit 2 bis 15 Mol% modifizierter PS-Partikel dargestellt.

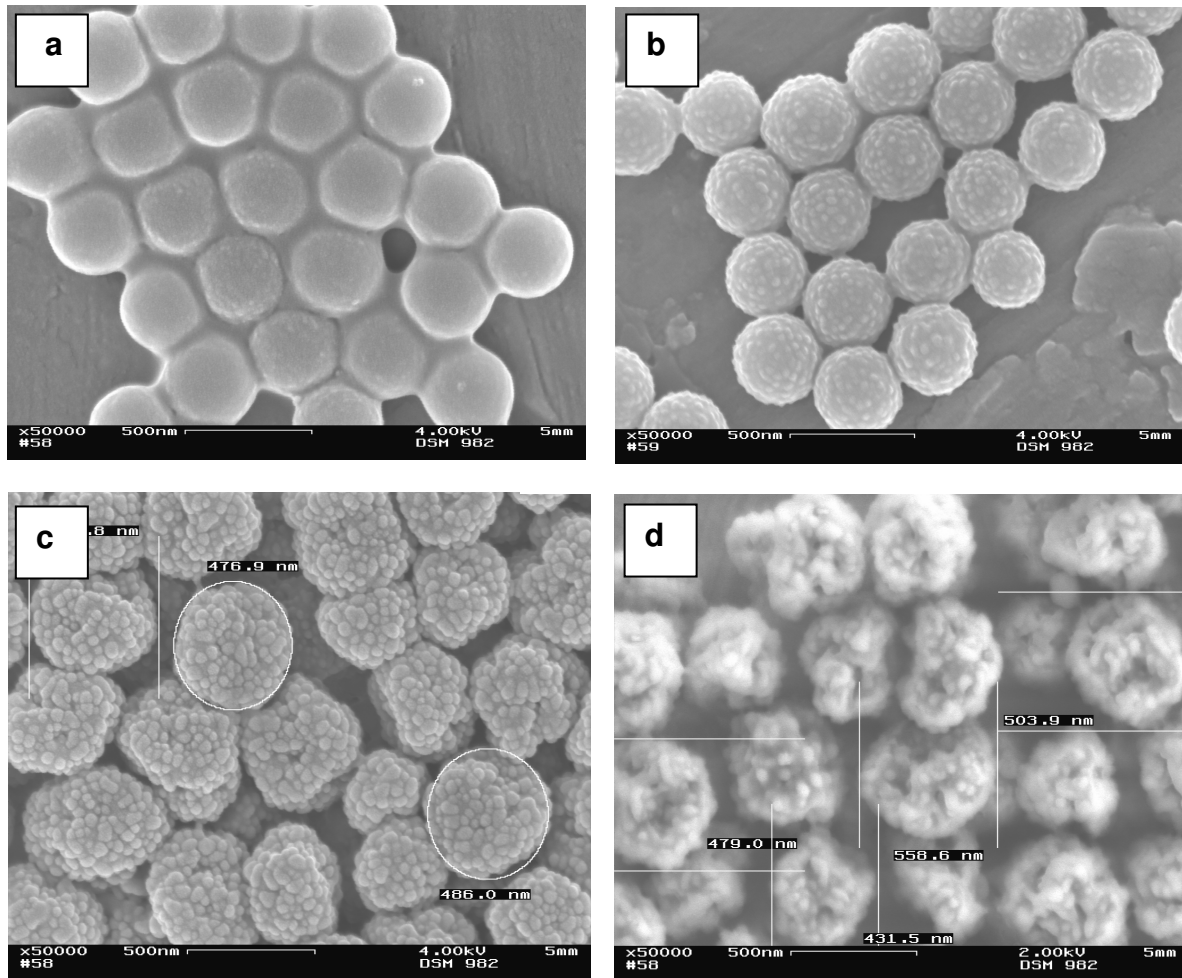


Abb. 62: Modifizierte und unvernetzte PS-Partikel, die mit unterschiedlichen Mengen HEMA modifiziert worden sind
a) 2 Mol% b) 5 Mol% c) 10 Mol% d) 15 Mol%

Der Gehalt an P(HEMA) in den Partikeln wurde durch **Elementaranalyse**, **EA**, bestimmt. Die Messergebnisse stimmten mit den vorausgerechneten Ergebnissen überein. Die Partikel bestehen gemäß der eingesetzten Monomermischungen aus ebenso großen Anteilen an P(HEMA) und PS.

Zur Bestimmung der Konzentration an P(HEMA) auf der Partikeloberfläche wurden die Carbonylbanden integriert und miteinander ins Verhältnis gesetzt. Die synthetisierten Partikel wurden mit Referenzen aus P(St-co-DVB) und P(HEMA) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgelistet und in Abbildung 63 mit den Ergebnissen der EA graphisch gegenübergestellt. Die Flächenverhältnisse der Carbonylbanden in Flächeneinheiten und Sauerstoffanteile in Gew% sind gegen den verwendeten Anteil an HEMA in Mol% aufgetragen. Ein Vergleich der Ergebnisse bestätigt, dass weitgehend alles HEMA an der Partikeloberfläche polymerisiert ist.

Für höhere Anteile an HEMA sind die Ergebnisse der IR-Spektren diesbezüglich nicht mehr aussagekräftig, da es sich zunehmend um eine Schale aus P(HEMA) handelt, und die IR-Spektroskopie nur Oberflächen sehr kleiner Dicken erfassen kann. Ferner bestehen die zunehmend zu späteren Zeitpunkten der Polymerisation agglomerierten Partikel aus beträchtlichen Mengen P(HEMA) im Partikelinneren, da sie keine Kern-Schale-Struktur mehr aufweisen.

Synthese / Probe	HEMA-Anteil / Mol%	DVB-Anteil / Mol%	ν (CO) / cm^{-1}	Flächenverhältnis (CO)
DP	100	0	1 725	1.00 ¹⁾
Emulgatorfreie EP	16	0	1 724	0.47
Emulgatorfreie EP	10	0	1 724	0.30
Emulgatorfreie EP ²⁾	10	10	1 725	0.49
Zweistufige EP ²⁾	10	10	1 723	0.34
Zweistufige EP ²⁾	10	10	1 723	0.42
Emulgatorfreie EP	5	0	1 725	0,22
Emulgatorfreie EP	2	0	1 725	0.10
EP	0	10	---	---

Tab.7: Wellenzahl der Carbonylbanden mit HEMA modifizierter Partikel und Flächenverhältnisse

EP: Emulsionspolymerisation DP: Dispersionspolymerisation
¹⁾ normiert ²⁾ mit 6 Mol% DVB vernetzte Partikel

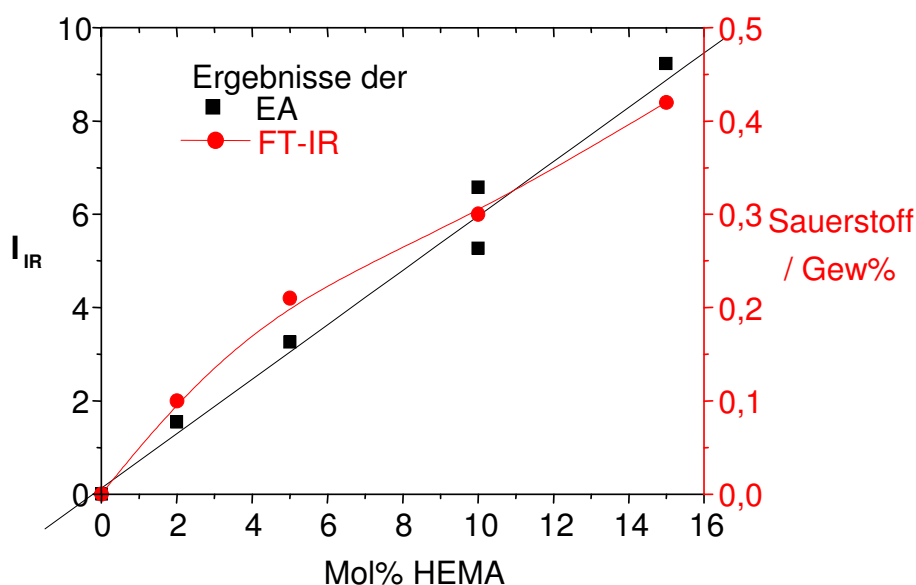


Abb.63: Vergleich von Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie und der EA bei HEMA modifizierten Partikeln

In Tabelle 8 sind die für die nach der Batch- bzw. Semibatch-Methode mit 10 Mol% Monomer modifizierten und 6 Mol% DVB vernetzten Partikel gemessenen hydrodynamischen Durchmesser aufgelistet. Mit Ausnahme von mit AA modifizierten Partikeln sind in allen anderen Fällen die durch die einstufige Methode synthetisierten Partikel zwei bis dreimal so groß, wie die nach der zweistufigen Methode synthetisierten. Die Ausnahme bei den mit AA modifizierten Partikeln ist durch den oben beschriebenen Mechanismus zu erklären, bei dem die Primärpartikel in einem wesentlich größeren Ausmaß zu Sekundärpartikeln verkleben.

modifizierendes Monomer	einstufige Methode $d_{b,DLS} / \text{nm}$	zweistufige Methode $d_{sb,DLS} / \text{nm}$	Größenfaktor $f = d_b / d_{sb} - 1$
1) AA	156 179	156 190	1,0 0,9
AAm	314	163	1,9
NIPAm	570	199	2,9
HEMA	624	212	2,9
HBMA	572	215	2,7
MGE	2) 477	212	-
AGE		201	2,4

1) ohne modifizierendem Monomer nach batch-Methode mit NaDS

2) nicht bestimmbar

Tab.8: Hydrodynamische Durchmesser von 10Mol% modifizierten und mit 6Mol% DVB vernetzten PS-Partikel

Die Stabilität der Dispersionen wurde mit der Lumineszenzentrifuge (Lumifuge) bestimmt, indem die integrative Transmission verfolgt wurde. Alle nach der zweistufigen Methode hergestellten Dispersionen waren stabiler als die nach der einstufigen Methode hergestellten. In Abbildung 64 ist dies anhand der mit HEMA und HBMA modifizierten und in Abbildung 64 anhand der mit NIPAm und AAm modifizierten 10 gewichtsprozentigen Dispersionen dargestellt. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 3000 U min^{-1} . Die integrativen Transmissionen sind normiert worden. Das Sedimentationsverhalten der Dispersionen, die nach der zweistufigen Methode synthetisiert worden sind, ist fast identisch, womit die Stabilität weitestgehend vom verwendeten Emulgator gewährleistet ist, der sich auch noch nach der Zugabe der restlichen 10 Mol% weitestgehend an der Oberfläche befindet.

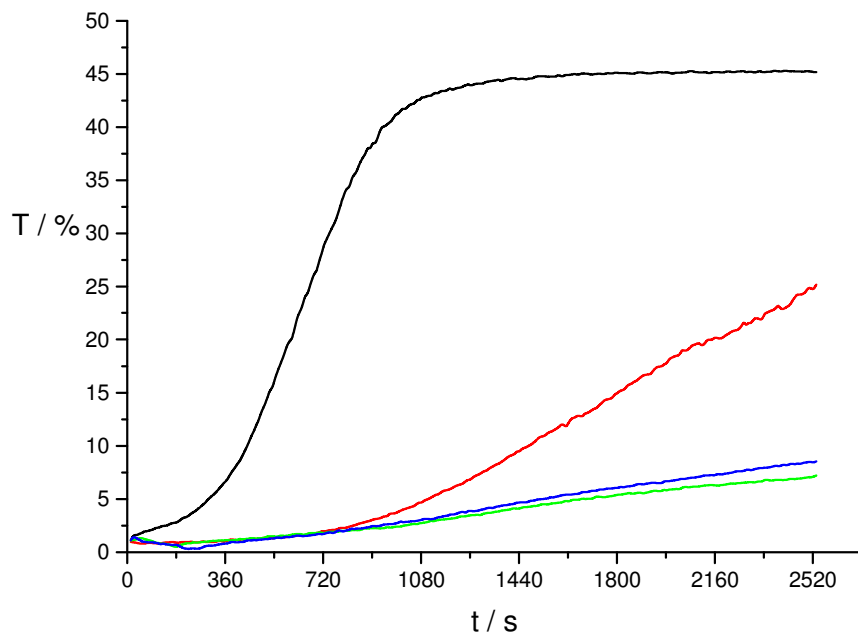


Abb.64: Integrative normierte Transmission bei 3000 U min⁻¹

- HEMA, einstufige Methode
- HBMA, einstufige Methode
- HEMA, zweistufige Methode
- HBMA, zweistufige Methode

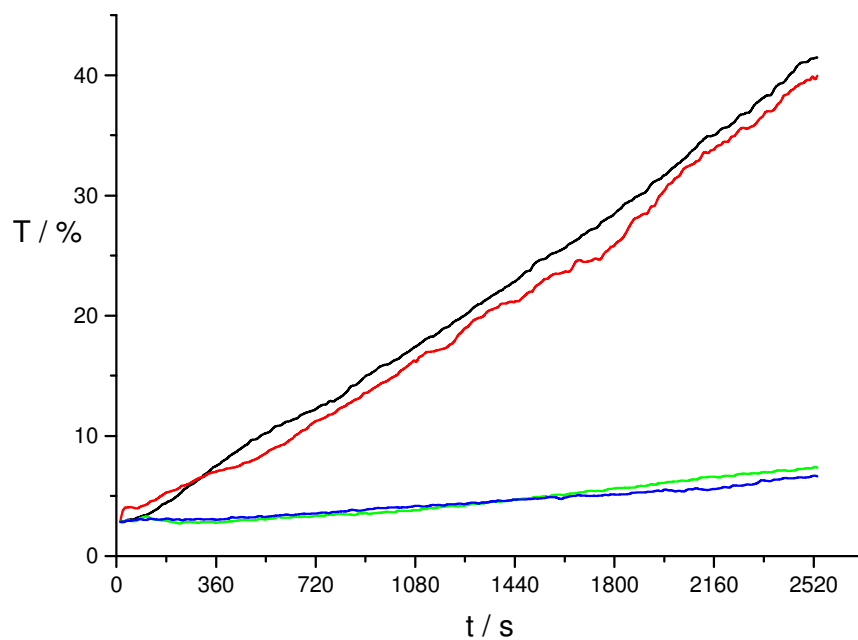


Abb.65: Integrative normierte Transmission bei 3000 U min⁻¹

- AAm, einstufige Methode
- NIPAm, einstufige Methode
- AAm, zweistufige Methode
- NIPAm, zweistufige Methode

Dass der Emulgator außerdem nicht fest in der Partikeloberfläche verankert ist, zeigen Messungen der Oberflächenspannung des Waschwassers nach der Wilhelmy-Methode in: Der Emulgator konnte schon nach relativ kurzer Zeit durch Dialyse gegen Wasser entfernt werden. Die Durchflussrate betrug 40 ml min^{-1} . Der Wert von reinem Wasser $\sigma = 7.25 \text{ N m}^{-1}$ wurde nach 24 h bereits annähernd erreicht (Abb.66). Nach der Dialyse in Wasser war die Dispersion instabil. Eine Beeinflussung der Partikelgrößen bezüglich der Stabilität der Dispersionen ist hingegen nicht ersichtlich. Dispersionen der Partikel ohne Emulgator mit dem sterisch anspruchsvollen HBMA sind stabiler als mit HEMA. Bei den mit AAm und NIPAm modifizierten Partikeln ist kein Unterschied zu erkennen. Vermutlich macht die sterisch anspruchsvollere Isopropylgruppe im NIPAm die etwas bessere Stabilisierung der freien Amidgruppe im AAm durch größere Hydrathüllen wett.

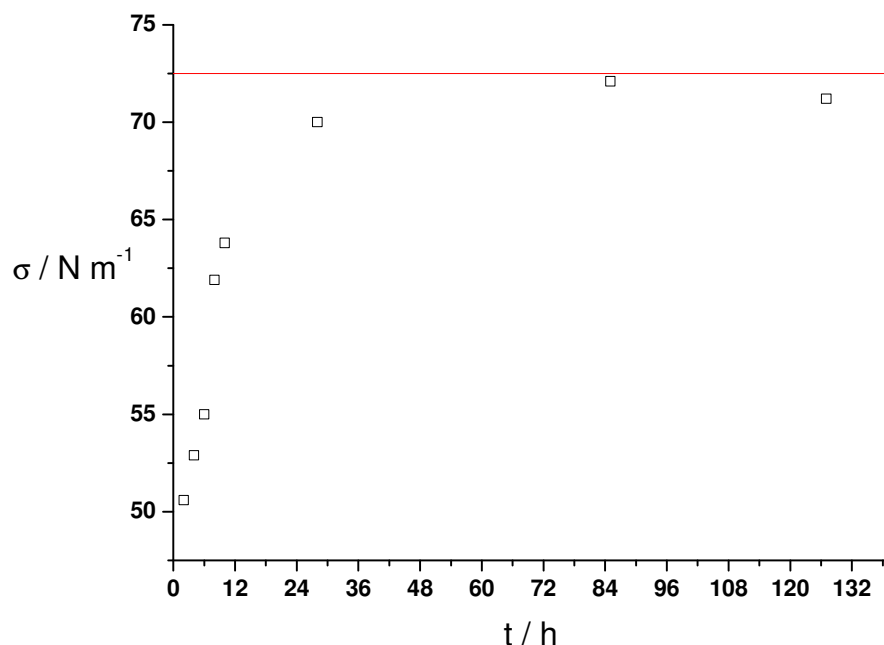


Abb.66: Messung der Oberflächenspannung des Waschwassers bei der Entfernung von NaDS aus Polymerpartikeln mittels Dialyse

Die Synthese von mit P(EG)MA modifizierten Partikeln ist nur bis zu einem Mengenanteil von 2% DVB als Vernetzer möglich. Darüber hinaus findet keine Polymerisation zu monodispersen Partikeln mehr statt. Bei einem Monomeranteil von 1 Mol% P(EG)MA bilden sich bereits sehr kleine Partikel. Ferner sind bei Anteilen von mehr als 1 Mol% die Größenverteilungen der Partikel zu breit für eine sinnvolle Verwendung in Polymermischungen (Abb.67a u. b).

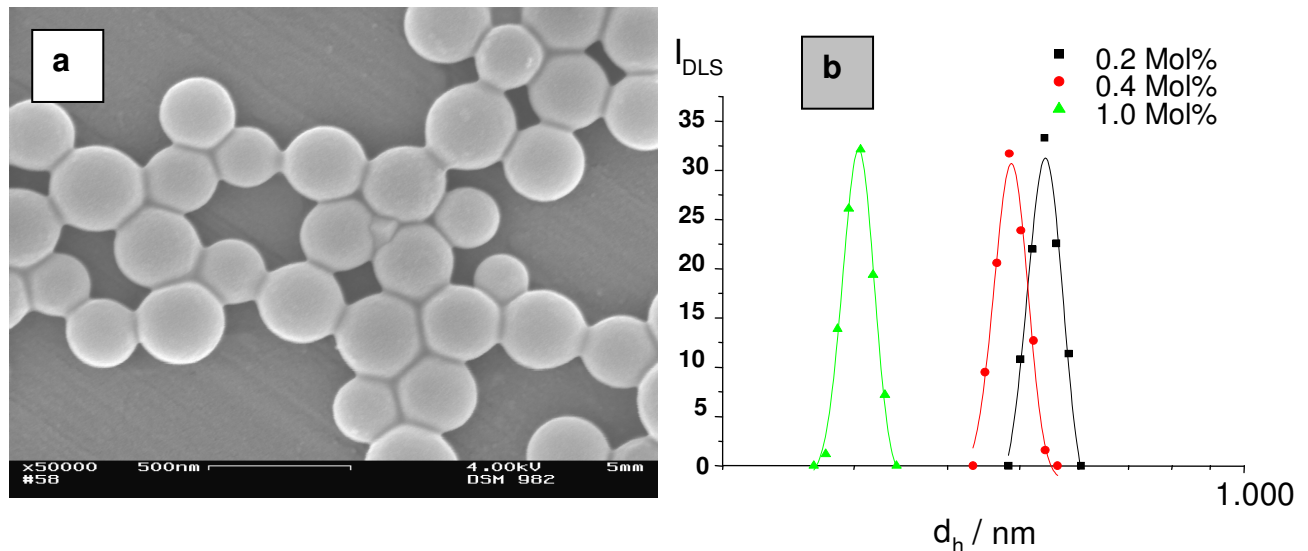


Abb.67: 1 Mol% PEGMA, unvernetzt nach einstufiger Methode synthetisiert
a) REM b) DLS

Nach der einstufigen Synthese mit HEMA modifizierte PS-Partikel wurden mit Styrol und DVB gequollen und anschließend eine weitere Polymerisation mit NaPDS initiiert (s. 4.1.4), um

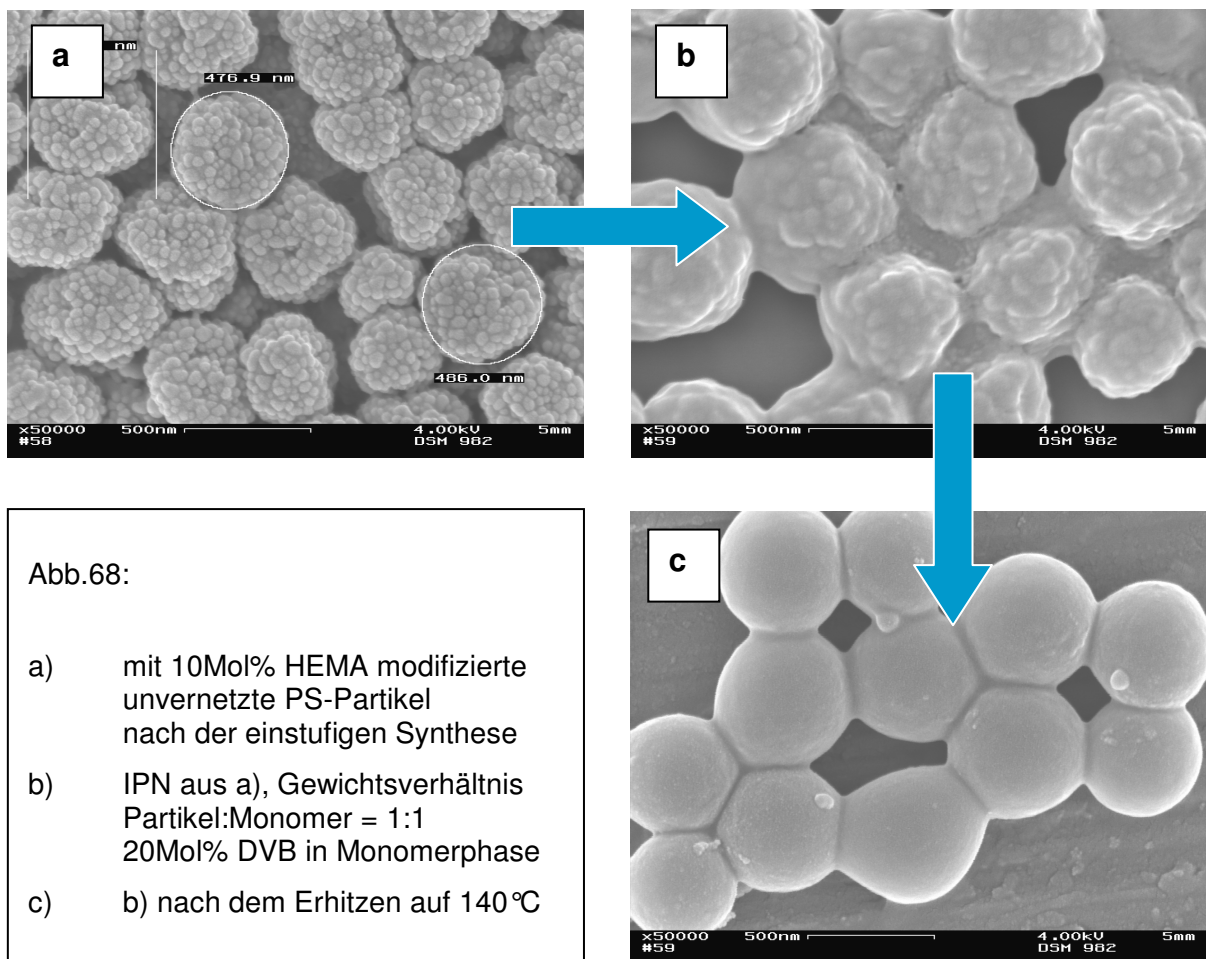
- vernetzte Partikel
- enger Größenverteilung
- mit genügend funktionellen Hydroxygruppen
- ohne ionischen Emulgator

zu erhalten und zur wirkvollen Modifizierung von PHBV einsetzen zu können.

Aus IR-Messungen geht hervor, dass die Carbonylbande im Vergleich zur ursprünglich verwendeten unvernetzten Probe wesentlich schwächer ausgeprägt ist. REM-Aufnahmen (Abb. 68a u. b) zeigen, dass durch die zweite Polymerisation die ursprüngliche P(HEMA)-reiche Oberfläche durch die Bildung des chemischen Netzwerkes abgedeckt ist. Nach dem Erhitzen auf 140°C über Nacht blieb die Partikelform erhalten, wobei die P(HEMA)-Domänen weitgehend verschwunden sind (Abb.68c).

Grundsätzlich ist die Quellung und nachträgliche Polymerisation mit Styrol in wässrigen Dispersionen wie wasserlöslichen Initiatoren möglich. Das Misslingen der Versuche unter Verwendung eines Vernetzers ist daher vermutlich auf die Wechselwirkung von der P(HEMA)-reichen Partikeloberfläche mit dem DVB zurückzuführen. Ferner wird die Bildung des chemischen Netzwerkes durch das physikalische behindert. Aufgrund der Polymerisation an der Partikeloberfläche und

dem völligen Verschwinden der PHEMA-Domänen an der Oberfläche wird geschlossen werden, dass im Innern der Partikel unzureichend chemische Vernetzung stattfand, bzw. die chemische Vernetzung trotz des hohen Vernetzeranteils nicht ausreichend genug war. Es wird vermutet, dass Beides eintritt, und sich der zweite Grund zur Reptation der Polynmerkettens des physikalischen Netzwerks an die Partikeloberfläche und das damit verbundene Verschwinden der PHEMA-Domänen aus dem ersten ergibt.



5.1.5 Kern-Schale-Partikel mit Polystyrolkern

Die Auswahl der verwendeten modifizierten PS-Partikel (s. 5.1.4) für die Grafting-from Polymerisation von Polymerschalen aus MGE, AGE und VAc ist stark eingeschränkt.

Bei der einstufigen Synthese mit 6 Mol% vernetzter und HEMA modifizierter PS-Partikel kommt es bei höheren Anteilen an HEMA in der Monomermischung gelegentlich zur Polymerisation großer Massen (Bulkpolymerisation). Andererseits soll die Gegenwart weiterer Ionen außer dem CAN und damit die Verwendung von NaDS ausgeschlossen sein, weshalb die zweistufige Synthese zur Herstellung solcher Partikel als Alternative nicht in Frage kam.

Mit P(EG)MA modifizierte vernetzte sowie unvernetzte Partikel erwiesen sich als ungeeignet. Eine Polymerisation der Schale kam nach keiner Variante zu Stande, vermutlich weil die PS-Partikel durch die geringen Mengen als Surfmer verwendeten P(EG)MA zu wenige der reaktiven Hydroxygruppen hatten.

PHEM-Domänen modifizierte PS-Partikel als semi-IPN Netzwerke aus einem physikalischen PS-Netzwerk und einem mit DVB fixiertem chemischen Netzwerk eigneten sich ebenfalls nicht für die Grafting-From-Polymerisation von Polymerschalen, was die Ergebnisse aus 5.1.4 deaktivierter PHEMA-Domänen durch eine bedeckende Polymerschicht des zweiten Polymerisationsschritts zur Bildung eines semi-IPN bestätigt.

Die Abbildungen 69a und b sowie 70a und b zeigen REM-Aufnahmen der mit Ce(IV)-Katalysatoren synthetisierten Kern-Schale-Partikel. Die Schalen sind dünn und oft schimmern noch die rauen Oberflächen der Kerne durch die Polymerschale hindurch. Des Weiteren ist die Polymerisation der Schalen innerhalb einer Probe unterschiedlich stark ausgeprägt. Mit der diskontinuierlichen Methode zur Polymerisation der Schalen konnte in jedem Fall bessere Ergebnisse erzielt werden als mit der kontinuierlichen. Wie am Beispiel von Abbildung 69a gezeigt, kommt es häufig zur Ausbildung von sekundären Partikeln oder zu einer Verklebung der Partikel wie in Abbildung 69b. Bisher wurde noch nicht über die Polymerisation von Schalen mit Cer(IV)-Salzen und Monomeren berichtet, die zu den Sauerstoff-Wasserstoffatome in α -Position haben [204]. Es ist zu vermuten, dass an diesen

Stellen eine weitere Polymerisation initiiert wird. Der genaue Reaktionsmechanismus und wie sich der Cerkomplex am Sauerstoffatom bildet, ist noch nicht bekannt.

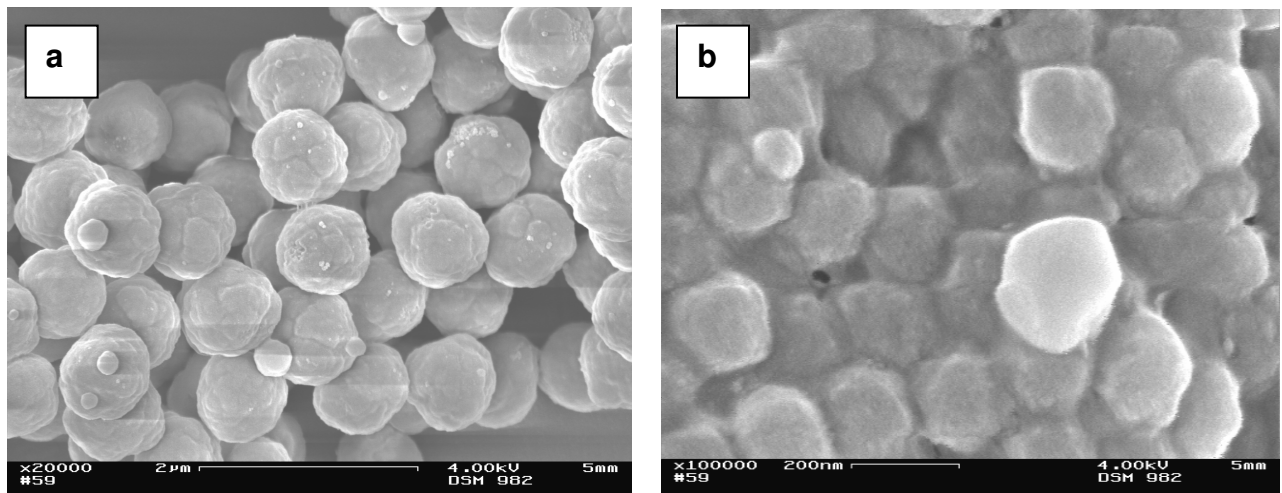


Abb.69: Kerne: PS, mit 6 Mol% DVB vernetzt und 10 Mol% HEMA modifiziert, synthetisiert nach der einstufigen Methode
a) AGE-Schale, batch-Methode
b) P(VAc)-Schale, feed-Methode

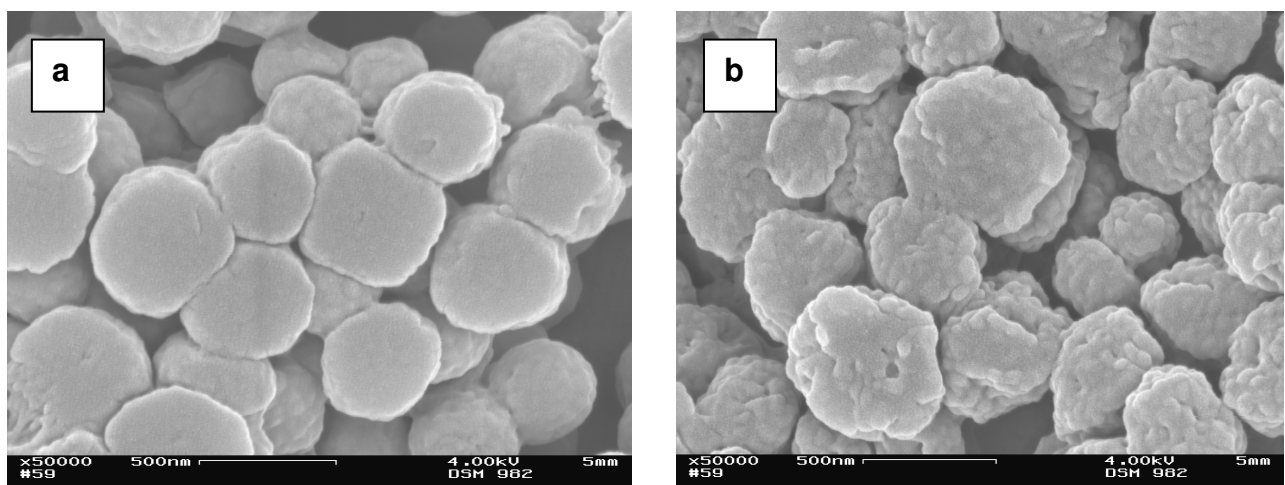


Abb.70: Kerne: PS, unvernetzt und 10 Mol% HEMA modifiziert,
Schalen: PAGE, mit 10 Mol% AE vernetzt, diskontinuierliche Methode
a) 5Mol% HEMA
b) 10Mol% HEMA

Abbildung 71 stellt die durch die **Thermogravimetrische Analyse, TGA**, ermittelten thermischen Zersetzungskurven dar. Der Vernetzungsgrad hat kaum einen Einfluss auf die Kinetik und Temperatur der Zersetzung. Die Kurve für PAGE weist drei klar voneinander getrennte Zersetzungsvorgänge auf. Der erste findet bei ca. oberhalb

80 °C statt und gibt die Zersetzung der Epoxidringe wieder. In einem zweiten Schritt tritt die Zersetzung der Ethergruppe oberhalb ca. 270 °C statt und im dritten die der des Polymerrückgrades. Bei dem Vergleich dieser Kurve mit denen der Kern-Schale-Partikel ist es unsicher, die letzten Zersetzungsschritte zu diskutieren, da zuvor zersetzte Komponenten als Schmelze vorliegen und die thermische Zersetzung der weiteren Gruppen beeinflussen können. Allerdings sind auch bei diesen Partikeln und vor allem bei denen mit 5 Mol% HEMA modifizierten Partikeln die ersten beiden Stufen der Zersetzung wie im PAGE zu erkennen. Allerdings zeigt selbst die Kurve von der mit 5 Mol% HEMA modifizierten Partikel einen Masseanteil von nur ca. 15 Gew% PAGE. Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen im Vergleich der Kern-Schale-Partikel zu den noch ungepfropften Vorgängerpartikeln einen Masseanteil von 10 Gew% PAGE.

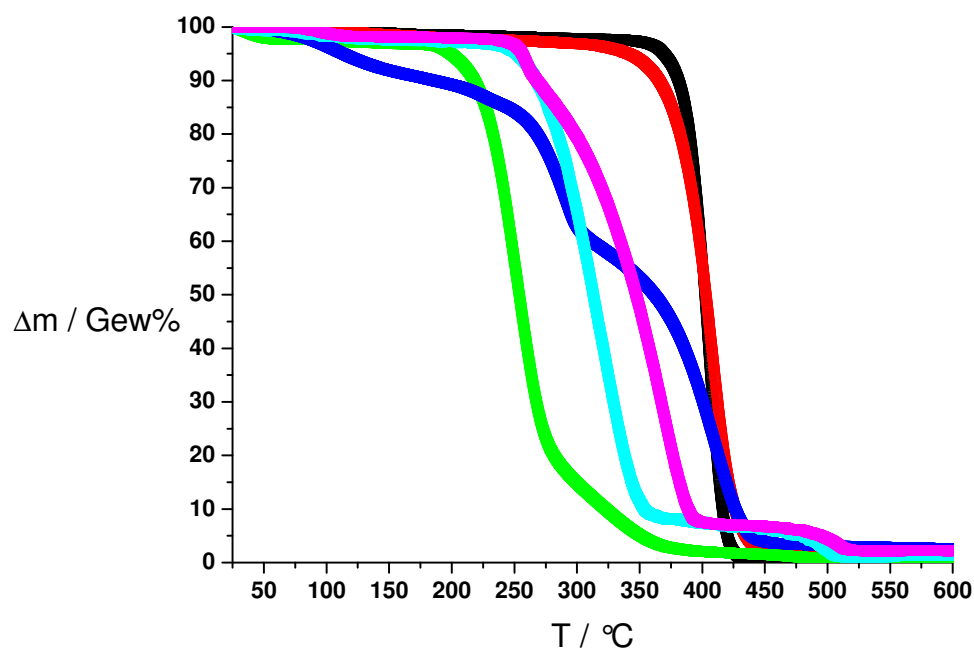


Abb.71: TGA bei 5°C min^{-1} an Luft

- | | |
|--------------------|---|
| — PS | PS-Kern-PAGE-Schale-Partikel, $m_{\text{Schale}}:m_{\text{Kern}}=1:1$ |
| — PS mit 6Mol% DVB | — modifiziert mit 10Mol% HEMA |
| — PHEMA | — modifiziert mit 5Mol% HEMA |
| — PAGE | |

5.1.6 Silikatpartikel

Die nach der Stöber-Methode synthetisierten Silikatpartikel (s. 4.1.4) weisen unter dem REM kugelförmige Gestalt und monodisperse Verteilungen auf. Die Silikatpartikel haben Durchmesser von ca. 250 bzw. 500 nm. Die durchschnittlichen Partikelgrößen verschiedener Ansätze schwanken je nach Rührgeschwindigkeit oder der Zügigkeit, mit der das TEOS zugegeben wird, etwas. Die Größenverteilungen sind relativ eng, konnten aber nur statistisch durch ein Markierungsverfahren im REM abgeschätzt werden. Zur Synthese konnte der Gehalt an TEOS in der Reaktionsmischung von 4 auf 5Gew% angehoben werden. Höhere Konzentrationen führen jedoch verstärkt zur Ausbildung von Zwillingspartikeln (Abb.72).

Um eine bessere Aussage über die Partikelgrößen und deren Verteilungen machen zu können, wäre eine Messung mittels der DLS vorzuziehen. Für diese Messungen wurde zunächst nach einem geeigneten Dispersionsmittel für die Silikatpartikel gesucht. Dabei wurden jeweils wässrige und ethanolische Dispersionen mit 5Gew% monodispersen Silikatpartikeln angesetzt und bezüglich des Partikelgehaltes 1Gew% Dispersionsmittel zugesetzt und über Nacht rühren gelassen. Als Dispersionsmittel wurden **Celluloseacetat**, **CA** (39,7 Gew% Acetatgehalt; $M_n = 50.000 \text{ g mol}^{-1}$; Fa. Aldrich), Polyacrylsäure, **PAA** (engl.: **poly acrylic acid**) $M_n = 450.000 \text{ g mol}^{-1}$; Fa. Aldrich) und PVA (**MOWIOL 4 – 98**, es lagen keine weiteren Angaben vor, Fa. BASF) eingesetzt. Nach einer Ruhepause von ca. 3 Stunden erwies sich PAA als Dispersionsmittel ungeeignet. Bei den übrigen Proben setzte sich ein Teil der Silikatpartikel ab, worauf der Anteil an Dispersionsmittel um ein weiteres Gewichtsprozent erhöht wurde. Des Weiteren wurden die Dispersionen auf 1.5 Gew% verdünnt und mittels der Lumifuge die Stabilität dieser Dispersionen im Vergleich mit Dispersionen ohne Dispersionsmittel bei 300 U min^{-1} untersucht. Während CA für die ethanolischen Systeme die Dispersion etwas stabilisiert, tritt Destabilisierung in den wässrigen Systemen auf. Der umgekehrte Fall gilt für PVA. Im Allgemeinen erwiesen sich die Proben aber als ungeeignet für die DLS. Ein Grund dafür wird sein, dass die Stabilisatoren nicht dicht genug auf den Partikeloberflächen liegen.

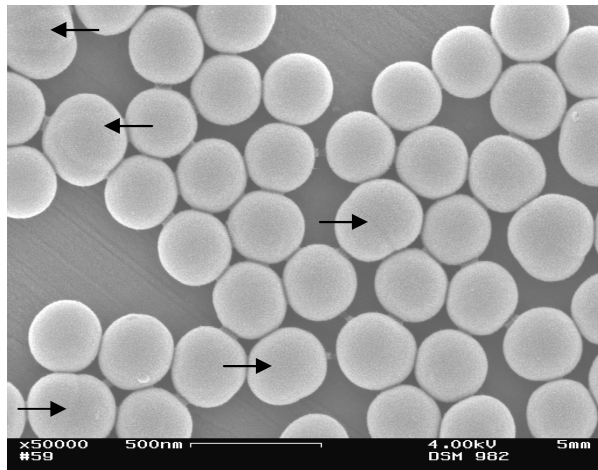


Abb.72:

Silikatpartikel mit z.T. Zwillingspartikeln
durch zu schnelles Rühren sowie
durch zu hohe Konzentrationen an TEOS

5.1.7 Modifizierte Silikatpartikel

Mittels Gaschromatographie, GC, ist der Umsatz des Monomeren bei der Modifizierung der Silikatpartikel mit reaktiven Silanen (s. 4.1.5) geprüft worden, in dem von der überstehenden Flüssigkeit des Ansatzes vor und nach der Reaktion eine Probe entnommen und auf bekannte Konzentrationen verdünnt wurde. Als die Messintegrale der Proben vor bzw. nach der Reaktion miteinander ins Verhältnis gesetzt worden sind, wurden die Konzentrationsunterschiede der Messlösungen mit berücksichtigt und normiert. Der Umsatz betrug für alle zu modifizierenden Silane 65 bis 70%.

Aufnahmen mit dem REM zeigen, dass sich die Oberflächestruktur nicht verändert hat. Mit einem anschließenden Röntgenkartographie (X-ray Mapping) wurde die Verteilung der funktionellen Gruppen auf den Oberflächen der Silikatpartikel untersucht (Abb.73-75). Die in Abbildung 73 optische Verzerrung der kugelförmigen Partikel entlang der Waagerechten ist auf die hohe Bestrahlungsenergie während der Messung zurückzuführen, bei der die Partikel im Laufe der Messzeit etwas verschoben worden sind. Dennoch ist die Abbildung aussagekräftig bezüglich der Elementverteilung entlang der y-Achse.

Es stellte sich heraus, dass die Partikel gleichmäßig an ihrer Oberfläche modifiziert sind. In Abbildung 75c ist zu erkennen, wie sich die Partikel während der Kartographieaufzeichnung verschoben haben und nun aneinander kleben. Dies ist ein weiteres Zeichen für eine organische Oberfläche, die während der langen

Messzeit und der hohen thermischen Beanspruchung durch die Messspannung erweicht worden sind.

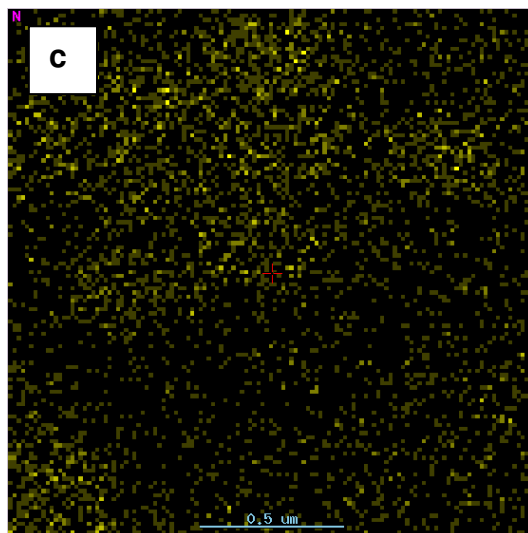
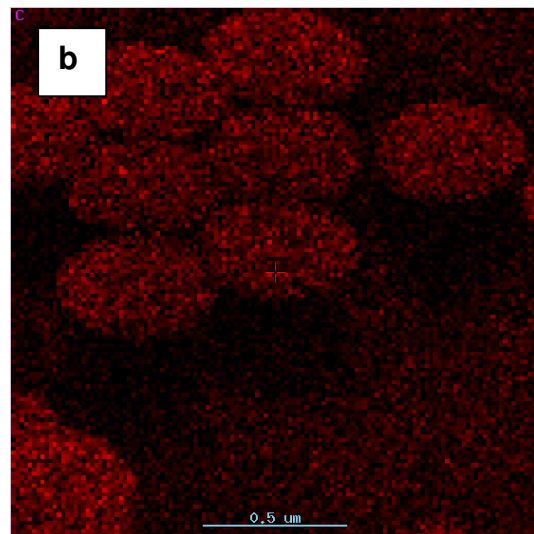
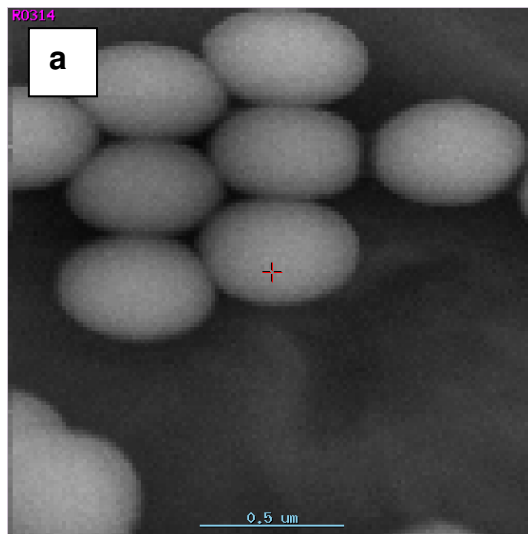


Abb.73:

Röntgenkartographie unter dem REM
von Si(APTEOS)

- a) gesamte Probe während der
Messung
- b) Röntgenkartographie auf
Kohlenstoff
- c) Röntgenkartographie auf Stickstoff

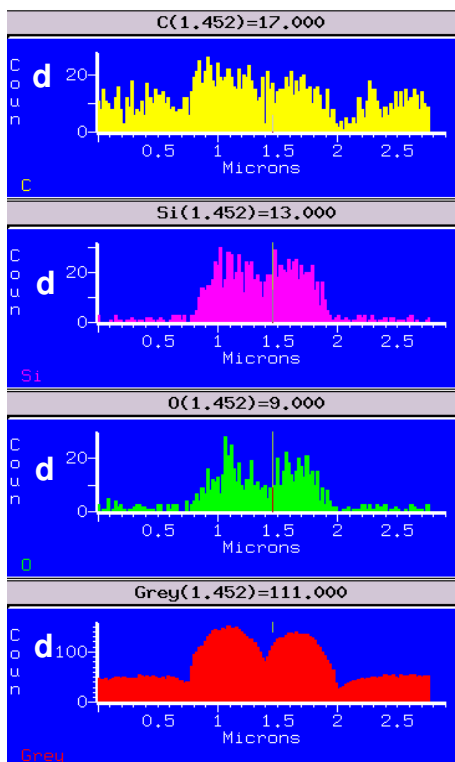
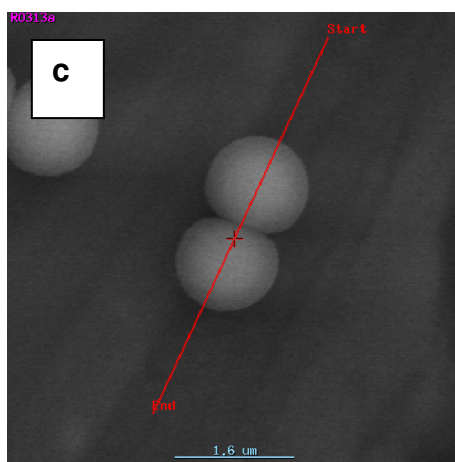
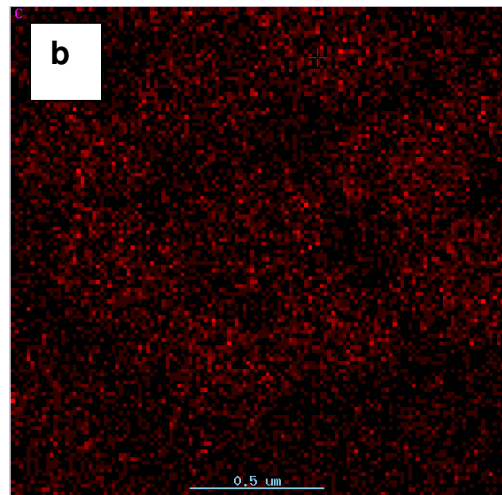
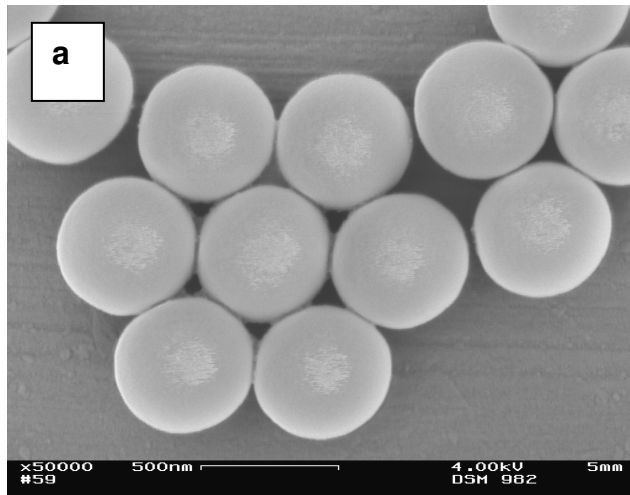


Abb.74: REM-Aufnahmen von Si(TEOOS)

a) REM

b) Röntgenkartographie auf Kohlenstoff:
gleichmäßige Modifizierung der Silikat-
oberflächen mit Oktylgruppen

c) Erfassung einer Linie zur zweidimensionalen
Röntgenkartographie

d) Intensitäten der Kohlenstoff-, Silizium-,
Sauerstoff- und Gesamtsignale
zweidimensionaler Röntgenkartographie:
Die Silizium- und Sauerstoffsignale sind
ausschließlich den Silikatpartikeln zuzuordnen.
Die Kohlenstoffsignale erstrecken sich über die
Partikel hinaus, da die Probe zu
Untersuchungszwecken mit Kohlenstoff
bedampft werden musste. Trotzdem zeichnen
sich deutlich die Partikelformen ab, und die
Partikel sind somit effektiv mit Oktylgruppen
bedeckt.

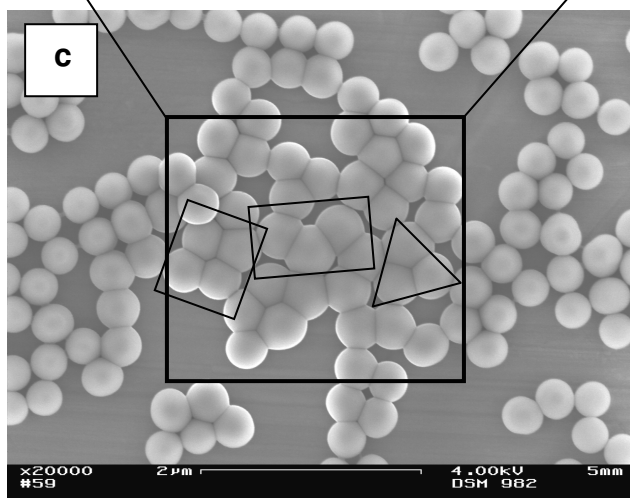
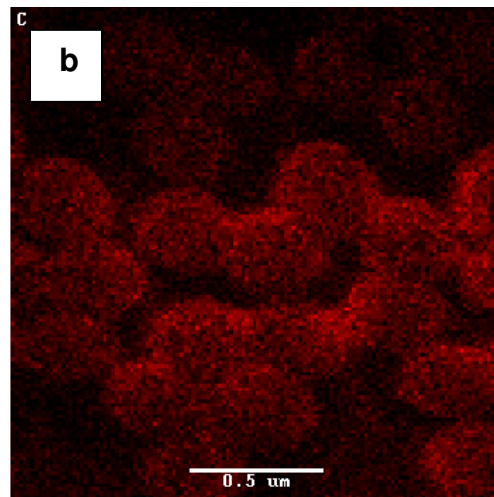
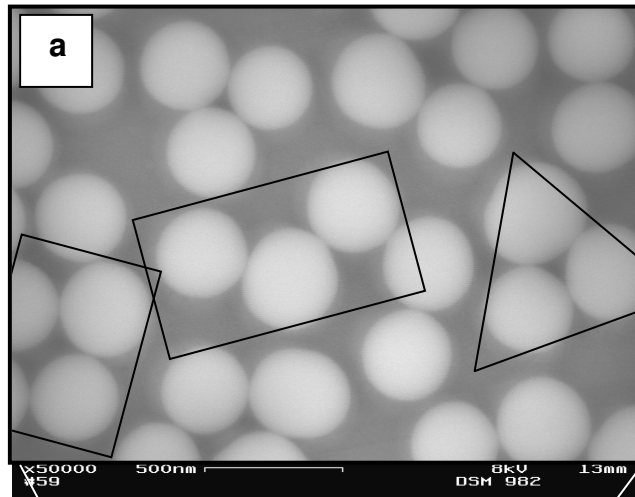


Abb.75: REM-Aufnahmen von Si(TEOVS)

- a) REM vor Röntgenkartographie
- b) Röntgenkartographie auf Kohlenstoff
- c) nach Röntgenkartographie

Durch die *Röntgenphotonenspektroskopie*, **XPS** (**X**-ray **P**hoton **S**pectroscopy) wurden die erhalten gebliebenen funktionellen Gruppen der Partikeloberflächen und die Art, in der die modifizierenden Silikatmonomere an der Silikatpartikeloberfläche gebunden sind, untersucht. Das gemessene Energiespektrum ist in Abbildung 76 dargestellt. Die den atomaren Bindungen zugeordneten Bindungsenergien sind im Folgenden aufgelistet (Tab.10):

Bindungsenergien / eV	atomare Bindung
531	Si-O-C
533	SiO ₂
534	OH oder Wasser adsorbiert
285	C-C, C-H
287	C-O-
282	C-Si
104	SiO ₂

Tab.10: Bindungsenergien der atomaren Bindungen im Si(TEOVS)

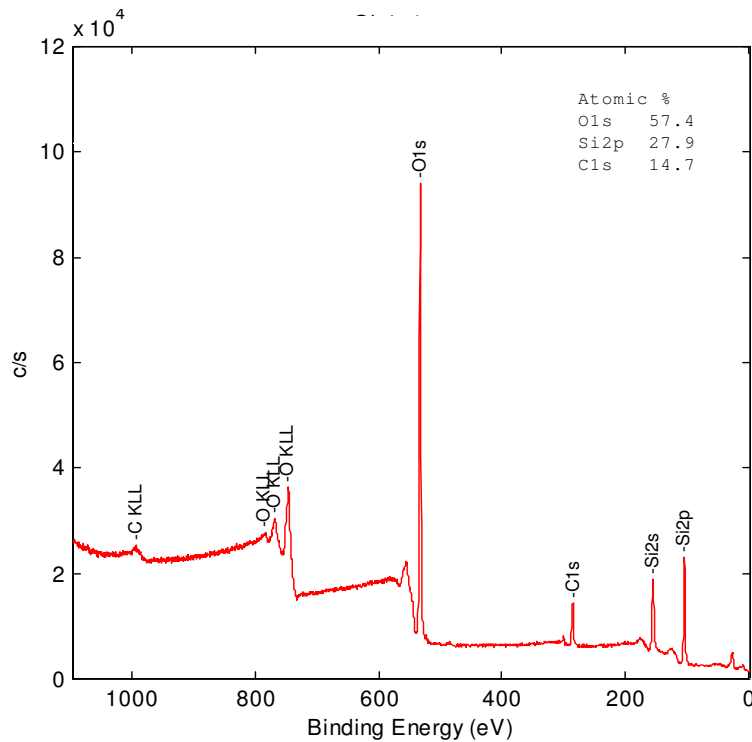


Abb.76 (links):

Spektrum der XPS von Si(TEOVS):

Im Bereich von 0 bis 600 eV sind die Elektronenübergänge zwischen den Orbitalen der jeweiligen Atome in ihren Bindungen zugeordnet.

Tab.10 (unten):

Atomare Bindungen der modifizierten Silikatpartikeloberflächen mit Zuordnung der Bindungsenergien

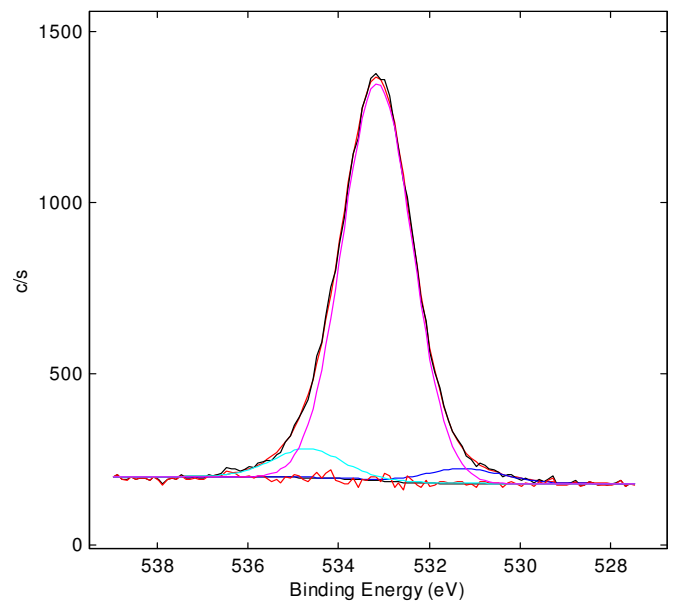
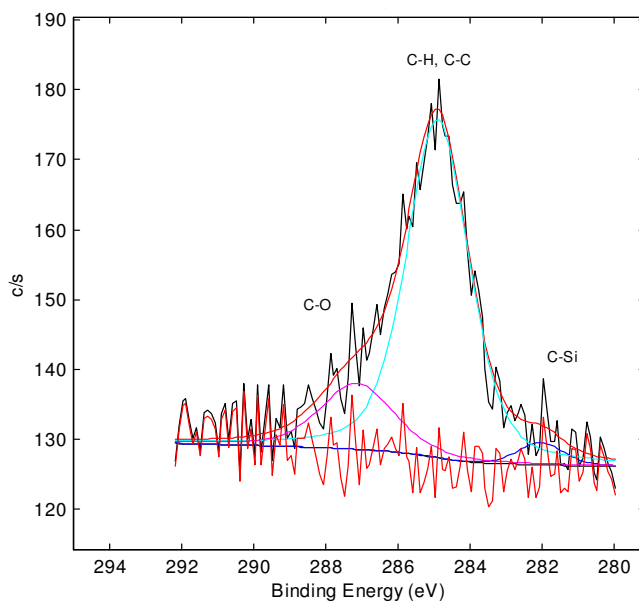


Abb.77: Zuordnung von Signalanteilen der Signale aus Abb.76:
a) für atomare Kohlenstoffbindungen
b) für atomare Sauerstoffbindungen

Den Integralen der Signalanteile nach zu beurteilen, haben sich die modifizierenden Silane einfach an die Silikatoberflächen der Partikel gebunden und haben dabei ihre beiden restlichen Ethoxygruppen beibehalten. Es stellt sich heraus, dass die funktionellen Gruppen beibehalten worden sind (Abb.77a-b). Ein analoges Bild bietet sich für die mit APTEOS modifizierten Partikel.

Der Gehalt intakter Vinylgruppen wurde iodometrisch durch Titration bestimmt. Es ergab sich analog zu den Umsatzkontrollen der GC, dass mit ca. 95% fast alle der eingeführten Vinylgruppen noch intakt waren. Daraus ergab sich für alle modifizierten Partikel eine Modifizierung von 0.742 mmol pro g SiO₂.

5.1.8 Kern-Schale-Partikel mit einem Silikatkern

In Abbildung 78 sind REM-Aufnahmen der Silikatpartikel und der daraus hervorgegangenen Silikat-Kern-PVFA-Schale-Partikel einander gegenübergestellt. Eine leichte Zunahme der Partikeldurchmesser ist mit bloßem Auge zu erkennen. Dabei tendieren die Partikel auch, miteinander etwas zu verkleben.

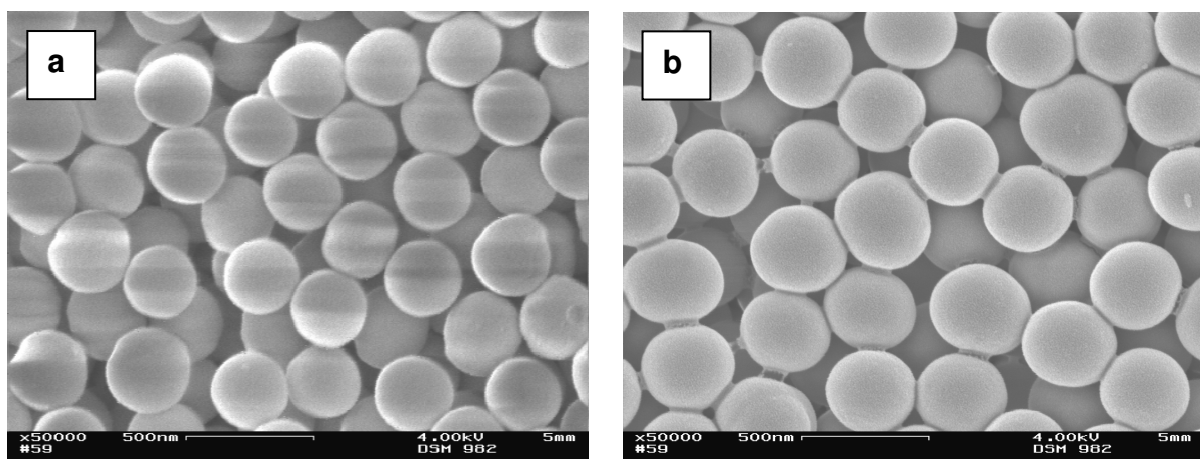


Abb.78: REM
a) Silikatpartikel als Vorgänger von
b) Silikatpartikel mit einer PVFA-Schale

TGA zeigen, dass auch die unmodifizierten Silikatpartikel einen regelmäßigen und reversiblen Gewichtsverlust von 2 bis 3Gew% bis über 100°C aufweisen, der auf Wasser, welches sehr schnell von den hydrophilen Oberflächen adsorbiert wird, zurückzuführen ist (Abb.79). Darüber hinaus zeigen die unmodifizierten Silikatpartikel einen weiteren Zersetzungsbereich von 250°C an, der sich weit bis über 650°C erstreckt. Bei diesem langsamen Gewichtsverlust handelt es sich um noch restliche Ethoxygruppen, die während der Reaktion und der Aufarbeitung noch nicht vollständig hydrolysiert worden sind.

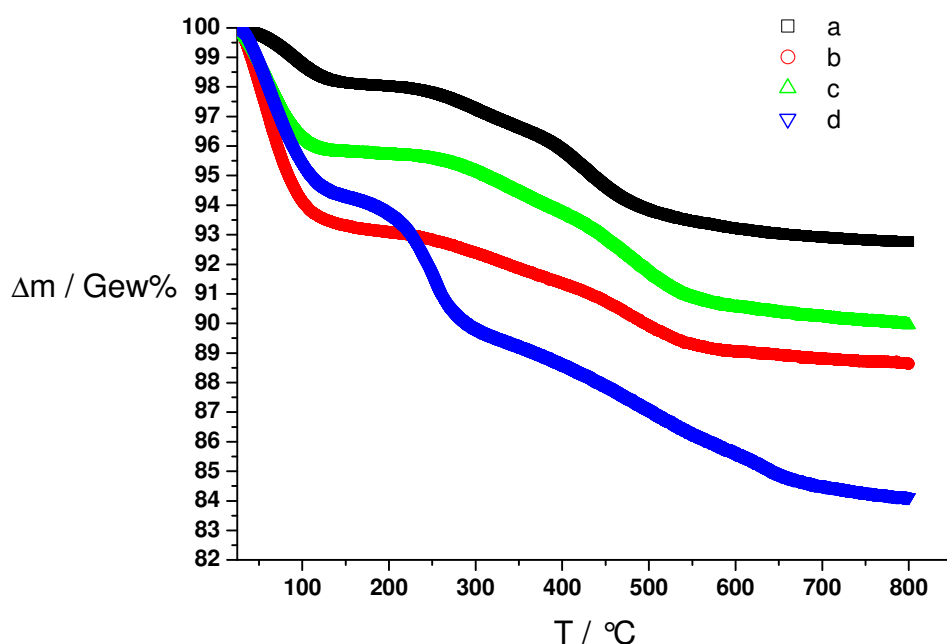


Abb.79: TGA; Heizrate: 5 K min⁻¹ an Luft
 a) Silikatpartikel b) mit TEOVS modifizierte Silikatpartikel, Si(TEOVS)
 c) mit APTEOS modifizierte Silikatpartikel, Si(APTEOS)
 d) Silikatpartikel mit PVFA-Schale, Si(TEOVS)-PVFA

Nach Vergleichen mit der Röntgenkartographie und EA handelt es sich dabei um weitgehend im Inneren der Partikeln zurückgebliebene Ethoxygruppen. Dieser Effekt ist stärker bei den mit TEOVS modifizierten Silikatpartikeln ausgeprägt. Durch die Modifizierung und die Art der Aufarbeitung ist zu den Vinylgruppen auch eine größere Anzahl an Ethoxygruppen auf den Partikeloberflächen zu erwarten. Der zusätzliche Verlust beträgt 4Gew%. Unter Berücksichtigung des Umsatzes bei der Modifizierung (s. 5.1.7) sowie der Annahme, dass pro eingeführter funktioneller Gruppe eine weitere SiO₂-Gruppe, die nun der Masse des Silikatkerns zugerechnet werden muss, und zwei Ethylgruppen, die mit in den Masseverlust der thermischen Zersetzung eingehen, eingeführt worden sind, entspricht dies einer Oberflächenmodifizierung von 0.6 mmol g⁻¹ SiO₂ und liegt etwas unter den angegebenen Wert von 0.7 mmol g⁻¹ SiO₂ (s. 5.1.7). Die TGA-Kurve der Partikel mit Kern-Schale-Struktur weist eine sich klar abhebende Zersetzungsstufe bei zwischen 120 und 150°C auf und steht für die thermische Zersetzung der PVFA-Schale. Gefolgt wird der Abbau analog zu den zuvor diskutierten Kurven durch die

Zersetzung der Ethoxygruppen und Ankergruppen, durch die die Schale mit dem Kern verbunden worden ist. Für die Silikat-Kern-PVFA-Schale-Partikel ergibt sich demnach folgende Zusammensetzung unter Eliminierung des Wasseranteils: 7.7Gew% PVFA-Schale, 92.3Gew% Kern (5.6Gew% Ethoxy- und Ankergruppen, 86.7Gew% SiO₂).

Die Schalenbildung ist bei Silikatpartikeln, die nach der Stöbermethode als Sol hergestellt worden sind, sehr gering ausgeprägt. Sie ist zu dünn, um als weitere Phase einen signifikanten Einfluss auf die Zähigkeit in Verbundstoffen ausüben zu können. Es muss daher in Zukunft nach anderen Monomeren oder Verfahren gesucht werden, um eine effektivere Modifizierung der Silikatpartikel zu erreichen. Eine Alternative wäre der Einsatz poröser Silikatpartikel mit durch die Poren bedingter größerer spezifischer Oberfläche, auf der mehr Vinylgruppen gebunden werden können und die besser zu modifizierendes Silan und im späteren Schritt zu pfpfende Schale adsorbieren kann.

Versuche wurden begonnen, um PHBV durch Adsorption oder Chemisorption auf Silikatpartikel abzuscheiden (s. 4.1.6.2). Die Adsorptionsfähigkeit der Silikatpartikel gegenüber PHBV gibt dabei Auskunft über die Adhäsion zwischen Füllstoff und Matrix in Verbundstoffen, wenn Lösungsmittelleffekte eliminiert werden.

Untersuchungen unter dem REM und mittels der TGA zeigen, dass es möglich ist, unter den in 4.1.6.2 beschriebenen Umstände möglich ist, PHBV chemisch an die mit TEOVS modifizierten Partikel zu binden (Abb.80). Ein Vergleich mit den Untersuchungen von mit TEOVS modifizierten Silikatpartikeln in Abbildung 79 lässt die gleichen Masseverluste beobachten, die auf das Verdampfen von Wasser und auf die Zersetzung der modifizierenden Anteile zurückzuführen sind. Eine Pfpfung war zum Vergleich der eingesetzten Menge an PHBV in geringem Maß zu 5Gew% möglich. Der Anteil an PHBV der gepfpften Partikel betrug ca. 10Gew%.

Bei mit TEOOS modifizierten Partiekeln ließ sich eine wesentlich bessere Adsorption beobachten als bei unmodifizierten. Abbildungen 81 und 82a zeigen auf modifizierten Silikatpartikeln adsorbiertes PHBV. In Abbildung 82b sind die gereinigten Partikel aus Abbildung 82a zu sehen, bei denen überschüssiges, adsorbiertes PHBV durch Extraktion entfernt worden ist. Gepfpftes PHBV ist als dünner Film, durch den die Partikel zusammenkleben, zu erkennen.

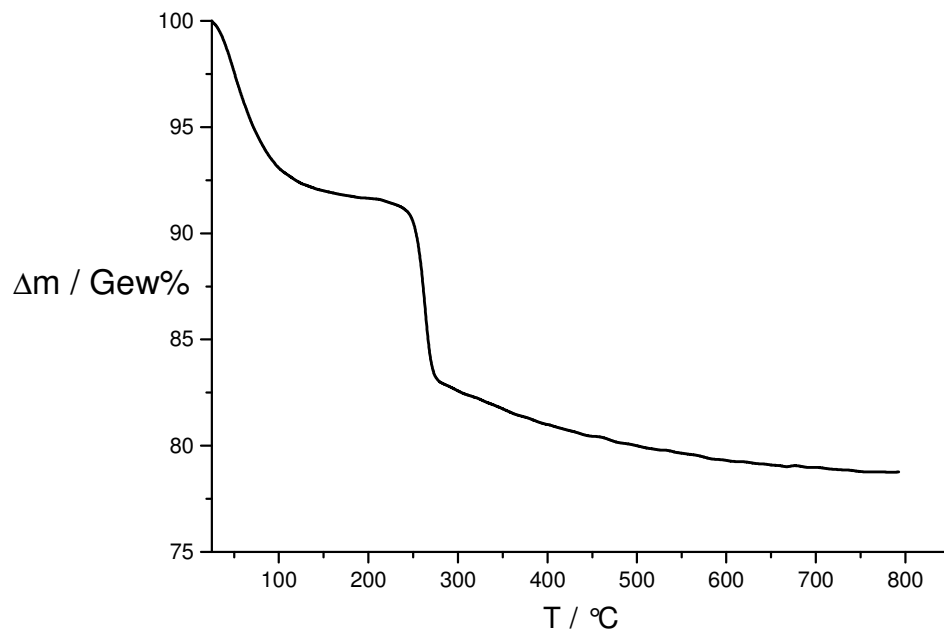


Abb.80: TGA, Heizrate: 10 K min⁻¹ an Luft
 Bis 150°C: Verdampfung von Wasser und Zersetzung der Ethoxy- und Vinylgruppen
 Oberhalb 200°C: Zersetzung des gepropften PHBV

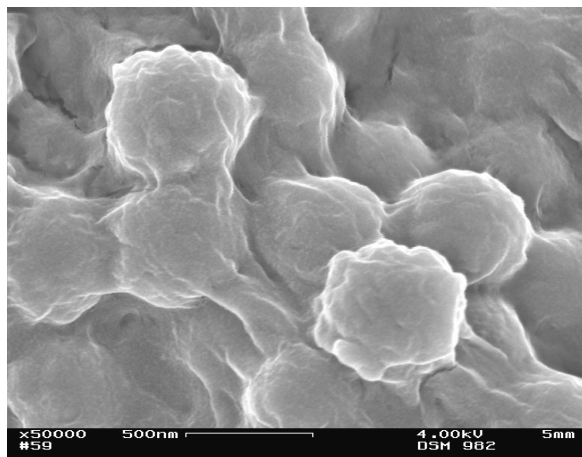
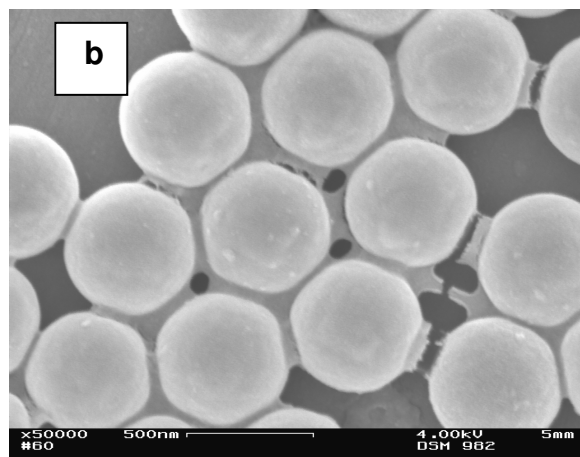
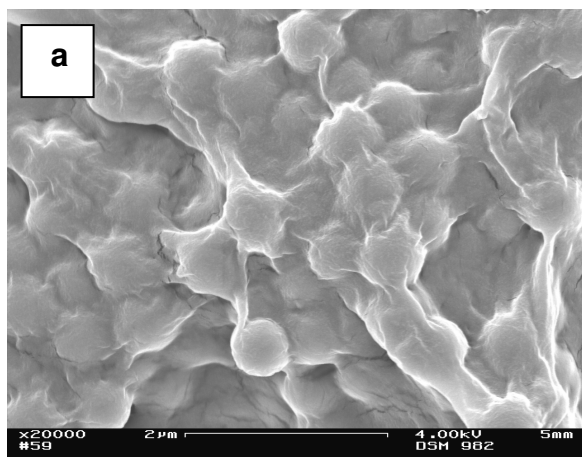


Abb.81 (links):
 Si(TEOOS)-Partikel mit adsorbiertem PHBV aus der Grenzschicht Toluol-Wasser eliminiert

Abb.82 (unten):
 Si(TEOVS)-Partikel
 a) mit adsorbiertem PHBV aus der Grenzschicht Toluol-Wasser eliminiert
 b) nach Chemisorption und Reinigung



Effektiver ließe sich diese Methode gestalten, wenn das PHBV gezielt vorbehandelt würde, um zum Beispiel durch gut dosierte Gammastrahlung oder ausgewogene thermische Vorbehandlungen unter Luftausschluss das PHBV effektiv zu spalten, um eine größere Menge C-C-Doppelbindungen durch β -Spaltung im PHBV zu erzeugen. Solche Partikel könnten mit porösen Silikaten auch in medizinischen Transportsystemen Anwendung finden oder als effektive Füllmaterialien für PHBV-Verbundstoffe, bei denen durch die Ablösung der Partikel von der Matrix aufgrund eines physikalischen Netzwerks der PHBV-Schalen mit der PHBV-Matrix besonders viel Energie adsorbiert werden könnte, was den Verbundstoff eine große Festigkeit und Zähigkeit verleihen würde.

5.2 PHBV-Mischungen und PHBV-Verbundstoffe

5.2.1 Charakterisierung des PHBV

5.2.1.1 Chemische und Physikalische Daten

Bei dem zu allen Mischungen, Verbundstoffen, Verarbeitungsprozessen sowie Untersuchungen verwendeten PHBV handelte es sich um ein Blockcopolymer mit PHV-reichen Blöcken geringer Anteile an HB und PHB-reichen Blöcken geringer Anteile an HV. Die einzelnen Charakterisierungsdaten sind im Folgenden aufgelistet (Tab.11). Mit der DSC wurden die Glasstemperatur, T_G , und die Schmelztemperaturen der Polymerblöcke, $T_{Smp,PHB}$ und $T_{Smp,PHV}$, bestimmt. Das Zahlenmittel und Massenmittel der Molmassen M_n und M_w , und die Molmassenverteilung (Dispersität), D , wurden mittels der GPC untersucht.

Material	Poly(3-hydroxybutyrat-block-3-hydroxyvalerat) (PHBV)
Polymerklasse	Thermoplast, Blockcopolymer
Blockanteile*	92.5 Gew% PHB; 7.5 Gew% bzw. 6.5 Mol% PHV;
Mittleres Molekulargewicht	$MG_{P(93.5 \text{ Mol\% HB-co-6.5 Mol\% HV})} = 87.01 \text{ g mol}^{-1}$
Reinheit*	96% - 98%

M_n	=	$1.26 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$
M_w	=	$4.21 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$
D	=	3.34
T_G	=	3 °C
$T_{Smp,PHV}$	=	154 °C
$T_{Smp,PHB}$	=	172 °C
$\rho_{180^\circ\text{C}}^*$	=	1.15 – 1.20 g cm ⁻³

* Angaben vom Lieferanten

Tab.11: Chemische und physikalische Daten von PHBV

5.2.1.2 Thermisches Verhalten und Mischungs- bzw. Knetprozesse

Zur Beobachtung des thermischen und mechanischen Abbauverhaltens des PHBV wurden TGA- und Rheologiemessungen vorgenommen. Das Abbauverhalten wurde untersucht, um die Mischungskonditionen zu optimieren. Die Mischungstemperatur z.B. kann den Polymerabbau in zweifacher Hinsicht beeinflussen. Zum einen kann sie direkt zum thermischen Abbau führen, zum anderen verringert eine höhere Mischungstemperatur die Viskosität, womit ein mechanischer Abbau weitgehend vermieden werden kann. Ebenso beeinflusst die Rotationsgeschwindigkeit der Schneckenwellen während des Knetens beide Größen. Eine hohe Rotationsrate führt aufgrund hoher Scherraten zu einer zusätzlichen Erwärmung des Polymeren und unterstützt somit den thermischen als auch den mechanischen Abbau. Ferner können sich beide Faktoren mit der Zeit unterschiedlich stark bemerkbar machen. Daher wurde versucht, die Einflüsse von Rotationsrate, Mischungstemperatur und Mischungsdauer getrennt zu beobachten.

Der thermische und oxidative Abbau von PHBV wurde über eine Stunde bei verschiedenen Temperaturen isotherm mittels der TGA verfolgt. Allerdings ist mit dieser Methode nicht erkennbar, ob es zur oxidativen Degeneration, die einem Verbrennungsprozess gleicht, zusätzlich zu Aufspaltungen der Polymerketten kommt, die nicht durch einen Masseverlust zu beobachten sind. Die Messungen sind in Abbildung 83 dargestellt. PHBV ist bis zu 200°C weitestgehend stabil. Dies schließt eine Oxidation mit Luftsauerstoff sowie durch β -Spaltung (s. 1.1) aus. Daher wurden auf zusätzliche Untersuchungen mittels der isothermen TGA unter Stickstoff verzichtet. Hingegen zeigen Schmelzrheologiemessungen, dass Scherung und Scherrate einen großen Einfluss auf die thermische Zersetzung von PHBV nehmen. Abbildung 84 zeigt die Messung der komplexen dynamischen Viskosität bei 180°C und einer Amplitude von $\varepsilon = 1\%$ bei einer Kreisfrequenz von $\omega = 5 \text{ rad s}^{-1}$ ($\gamma = 0.8 \text{ Hz}$) bzw. $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ ($\gamma = 1.6 \text{ Hz}$). Bei doppelter Scherrate sinkt die Viskosität um mehr als das 3-fache. Da im Allgemeinen die Viskosität bei höherer Scherrate ebenfalls höher ist, kann aus dem Steigungsverhalten der Messkurven geschlossen werden, dass ein Abbauprozess der längeren Polymerketten vor allem in den ersten 3 Minuten stattfindet. Ihre Größenunterschiede bei verschiedenen Scherraten

gleichen sich mit der Zeit an. Daher gleichen sich auch die Gefälle der Viskositäten mit fortschreitender Zeit an.

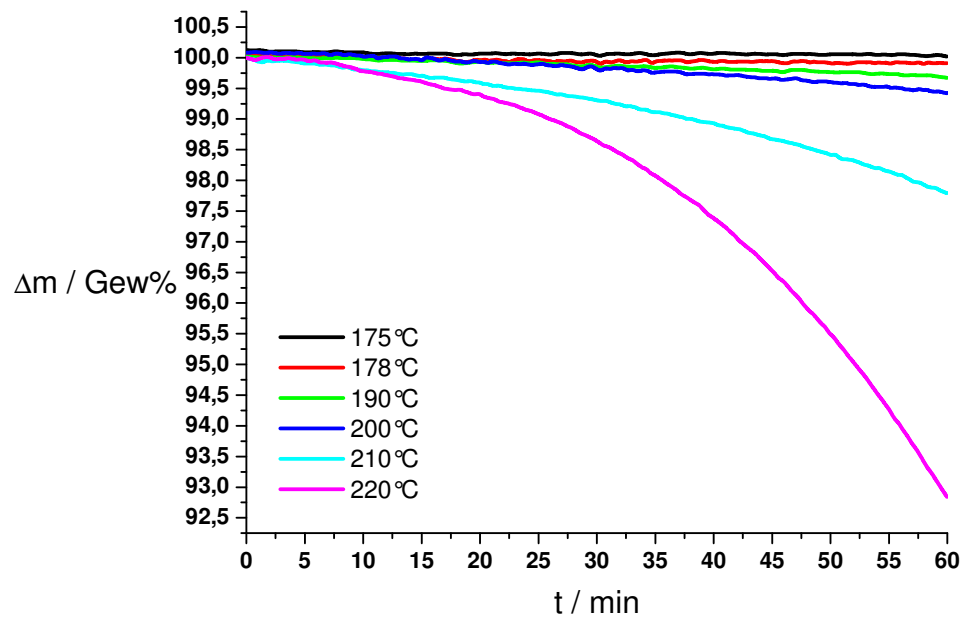


Abb. 83: Isotherme TGA von PHBV bei verschiedenen Temperaturen zur Simulation des Abbauverhaltens an Luft

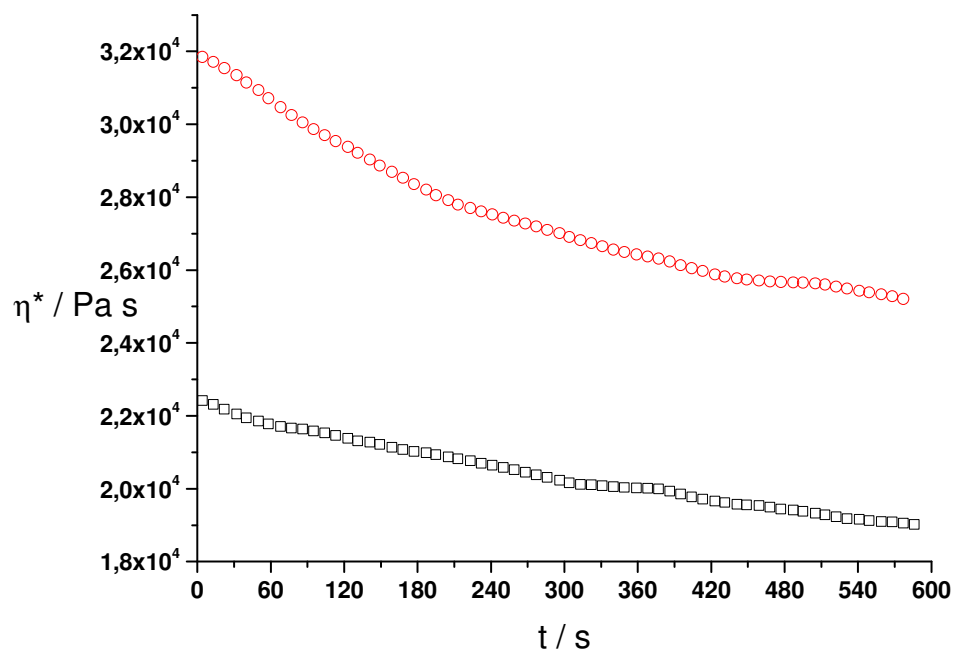


Abb.84: Viskositätsverhalten von PHBV bei fortschreitender Zeit mit unterschiedlicher Scherrate
 $\text{---}\circ\text{---}$ $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$
 $\text{---}\square\text{---}$ $\omega = 5 \text{ rad s}^{-1}$

Abbildung 85 zeigt ebenso, dass das Verhalten bei erhöhter Temperatur wesentlich stärker ausgeprägt ist. Die Messungen wurden bei 180 bzw. 190 °C mit einer Amplitude von jeweils 1% und einer Kreisfrequenz von jeweils 5 rad s⁻¹ durchgeführt.

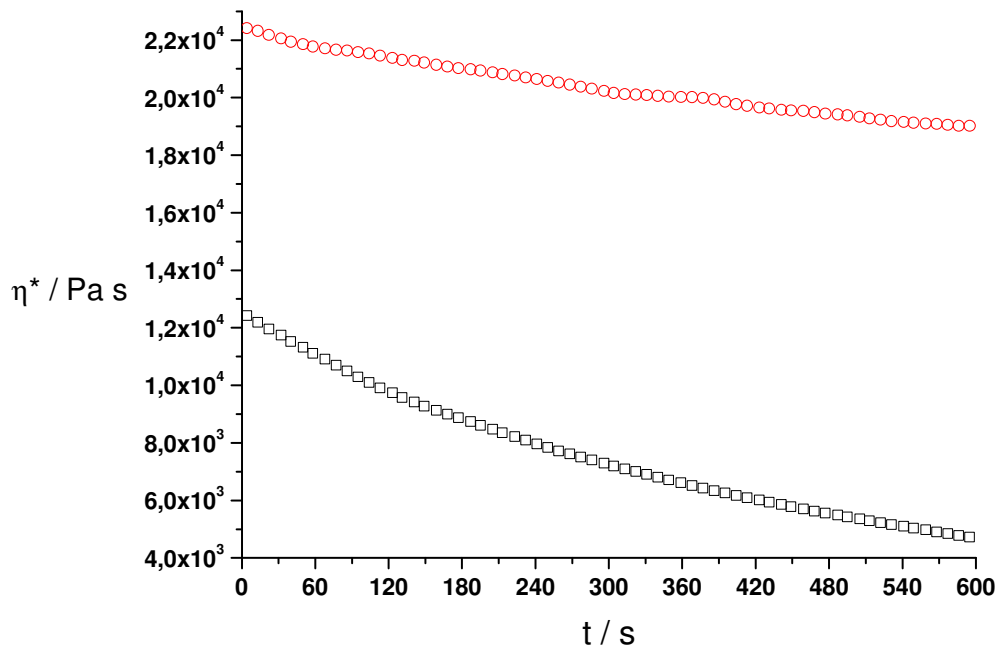


Abb.85 Viskositätsverhalten von PHBV bei fortschreitender Zeit bei unterschiedlicher Temperatur
 —○— T = 180 °C
 —□— T = 190 °C

Weitere Untersuchungen am Schmelzrheometer im Frequency Sweep wurden von größeren nach kleineren Frequenzen (s. 3.1.2) bei verschiedenen Temperaturen und einer Amplitude von 1% durchgeführt (Abb.86). Dazu wurde auch PHBV gemessen, welches zuvor bei 5 min, 150 U min⁻¹ und 180 °C geknetet worden ist. Besonders beim Vergleich der gekneteten Probe mit der direkt eingesetzten Probe bei 178 °C stellt sich heraus, dass die bereits geknetete Probe nicht nur stark abgebaut haben muss, sondern des Weiteren sich empfindlicher bei der Messung unter den gleichen Bedingungen verhält als die nicht geknetete Probe. Das liegt daran, weil beim Kneten zum einen Polymerketten durch Scherkräfte dissoziiert worden sind, zum anderen sich durch das Schmelzen der kleinen PHBV-Partikel, wie sie durch die Produktion von PHBV anfallen, und Durchmischen der Polymerketten beim vorangegangenen Knetprozess ein größeres physikalisches Netzwerk (Bulk) durch Verhakung der Ketten gebildet hat.

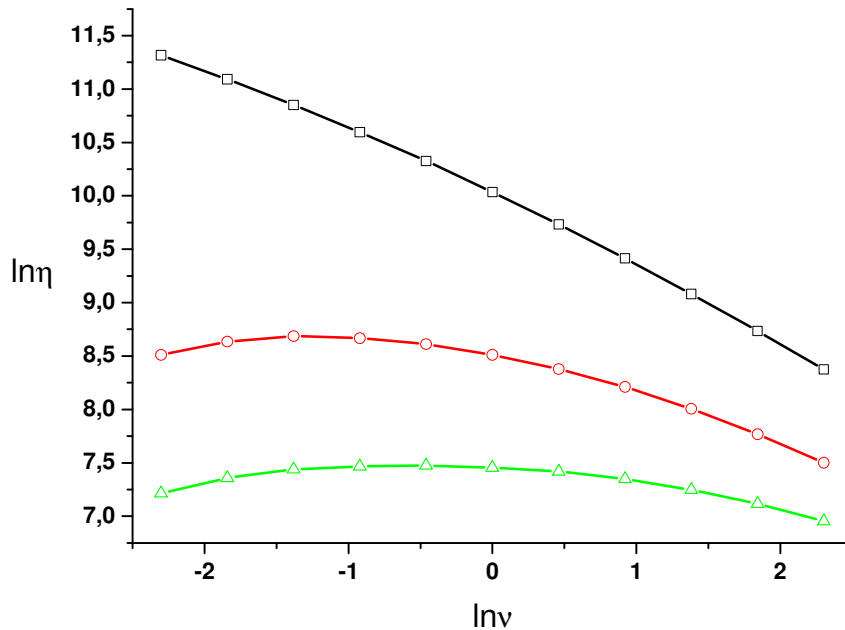


Abb.86: Viskositätsverhalten von PHBV bei verschiedenen Frequenzen und fortschreitender Zeit

- T = 178 °C
- T = 200 °C
- △— T = 178 °C, geknetetes PHBV

PHBV wurde bei verschiedenen Bedingungen geknetet. Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse konnten die Variationen an Bedingungen eingeschränkt werden. Während des Knetprozesses wurde bei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen und Rotationsraten die Abnahme der Kraft, die von der unteren Feststellschraube des Kneters gegen den Plastifizierungsraum wirkt und von der Rotationsgeschwindigkeit und Viskosität abhängt, verfolgt (Abb.87). Diese Kraft ist proportional zur Scherkraft die von den Schneckenwellen auf die Schmelze wirkt. Diese ist wiederum proportional zur Viskosität (2). Ebenso gut hätte die Abnahme des Drehmomentes der Schneckenwellen verfolgt werden können. Allerdings schwankten die Werte so, dass der Fehler größer ist als bei der Beobachtung der Kraft. Wie in 3.1.2 diskutiert, hängen beide Größen miteinander und mit der Viskosität zusammen, die beim Mischungsprozess nicht direkt verfolgt werden konnte. Aufgrund praktischer Umstände, wie Wiegefehler beim Beschicken und Abweichungen bei der anfangs eingestellten Gegenkraft sind die Ergebnisse weniger genau wie die der durch die Schmelzrheologie durch das Platte-Platte-Viskosimeter erhaltenen. Andererseits sind diese direkt miteinander vergleichbar, da ungefähr die gleichen Ausgangsbedingungen herrschten.

Abbildung 87 zeigt den Verlauf der gemessenen Kraft während der Mischungsprozesse, die sich hinsichtlich der Rotationsraten bzw. der Mischungstemperatur unterscheiden. Die Zeit wurde jeweils gestoppt und die Werte notiert, nachdem der Mikroknetter mit der Probe binnen ca. 45 Sekunden mit derselben Menge (Masse) beschickt worden war. Entsprechend der Ergebnisse wurden für die Herstellung der Verbundstoffe als Mischungskonditionen eine möglichst niedrige Rührrate (50 U min^{-1}) bei möglichst niedriger Temperatur (180°C) gewählt. Die Mischungszeit wurde ebenfalls so kurz wie möglich gehalten (3 – 10 min), je nach dem, wie gut die Additive bei der Herstellung von Polymermischungen mit dem PHBV dispergierbar waren, oder ob es zu einem zusätzlichen Abbau aufgrund einer erhöhten Viskosität wegen der größeren Partikel und dadurch eines verstärkten Abbaus des PHBV kam. Es erwies sich als wenig sinnvoll, bei noch niedrigeren Temperaturen zu mischen, da dies einer guten Dispergierbarkeit der Füllstoffe im Wege stünde, andererseits niedrigere Temperaturen kaum weiteren Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit nehmen.

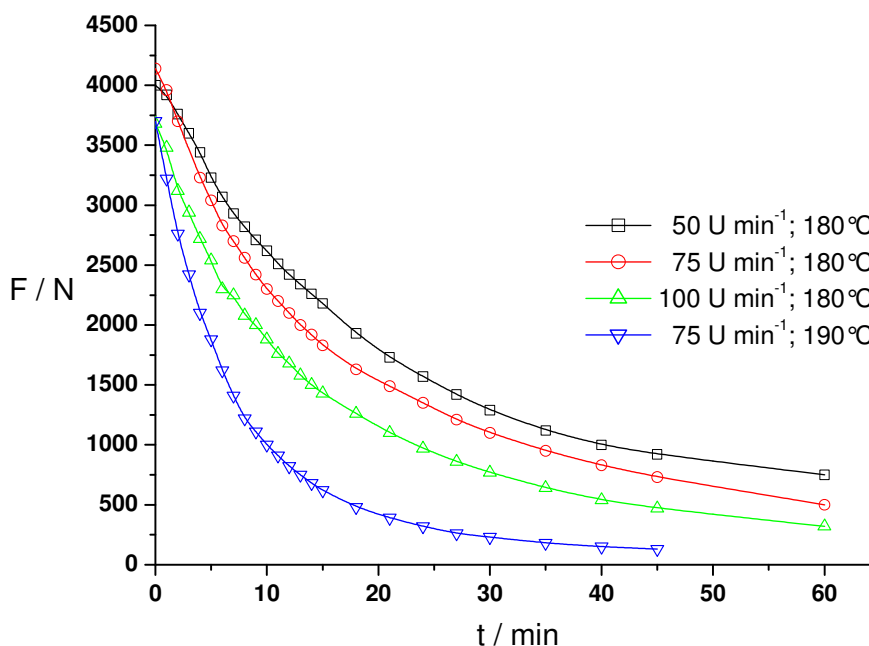


Abb.87: Verfolgung der Scherkraft bei Knetprozessen von PHBV unter verschiedenen Mischungskonditionen

Aus den durch die GPC erhaltenen Ergebnissen von 5 min geknetetem PHBV bei 180°C und 50 bzw. 150 U min^{-1} sowie des original erhaltenen in Chloroform extrahierten PHBV, errechnet sich ein gleichmäßiger Abbau der mittleren Molmasse sowie der Dispersität auf 73% bzw. 64% (Tab.12). Die Abnahme der Scherkraft, die

zur Viskosität proportional ist, entspricht der Abnahme des mittleren Molekulargewichts. Die Abnahme der Dispersität ist der Abnahme des Molekulargewichts proportional.

PHBV	extrahiertes	geknetet und gelöst	
		(5/50/180)	(5/150/180)
M_n	$1.76 \cdot 10^5$	$1.28 \cdot 10^5$	$1.13 \cdot 10^5$
M_w	$4.50 \cdot 10^5$	$2.39 \cdot 10^5$	$1.84 \cdot 10^5$
D	2.56	1.86	1.63

Tab.12: Molekulargewichte (Zahlen- und Gewichtsmittel) und Dispersität von extrahiertem bzw. gelöstem PHBV vor und nach dem Knetprozess (Konditionen: 180°C; 50 bzw. 150 U min⁻¹; 5 min)

5.2.2 PHBV-Mischungen aus organischen Polymerpartikeln oder Additiven

Es wurden PHBV-Mischungen aus PHBV und organischen Polymerpartikeln hergestellt. Die eingesetzten Partikel unterschieden sich hinsichtlich ihrer Größe, ihrer Glastemperatur, der modifizierten Oberflächen und Morphologie. Dabei galt das Interesse vordergründig den mechanischen Eigenschaften der Mischungen. Auf Biokompatibilität der verwendeten Partikel wurde zunächst nicht geachtet. Die unterschiedlichen Durchmesser der verwendeten Partikel standen zunächst im Hintergrund, da zuerst ihr Einfluss auf die Matrix verglichen werden sollte.

5.2.2.1 Mikroskopische Untersuchungen

Für die Untersuchungen mit REM wurden Kryobrüche an den nach dem Mischungsprozess erhaltenen Proben vorgenommen. Dazu wurde im flüssigen Stickstoff gekühlt und mit Flachzangen glatte Brüche präpariert. Bis zu einem Gewichtsanteil von 10% ließen sich alle Partikelarten selbst bei Mischungszeiten von nur 5 min gut dispergieren.

In einigen Fällen weisen die Partikel sogar eine gute Kompatibilität mit der Matrix auf. So lassen sich bei Kryobrüchen von mit 10 Mol% HEMA modifizierten und 6 Mol% DVB vernetzten PS-Partikeln, die nach der einstufigen Methode synthetisiert worden und an ihrer Oberfläche frei von Emulgator sind, starke Adhäsionen zwischen den Partikeln und der Matrix in Abbildung 88 erkennen. Die amorphen Partikel haben sich beim Abkühlen mit flüssigem Stickstoff vor dem Kryobruch von der teilkristallinen

Matrix aufgrund ihrer unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten abgelöst. Daher sind die Lücken nicht auf eine mangelnde Kompatibilität oder auf mechanische Beanspruchungen vor dem Bruch zurückzuführen. Allerdings zeugen neben Löchern von entfernten Partikeln und zurückgebliebenen Partikel zerrissene Partikel von einer Adhäsion. Es sind auch durch den Bruch gut freigelegte Partikel zu erkennen, die im Fall einer fehlenden Adhäsion nicht zerreißen konnten. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein reaktives Mischen mit den PHEMA-Domänen der Partikel stattgefunden haben könnte, da die Ablösung von der Matrix nach dem Kryobruch nicht an allen Stellen ausgeprägt ist.

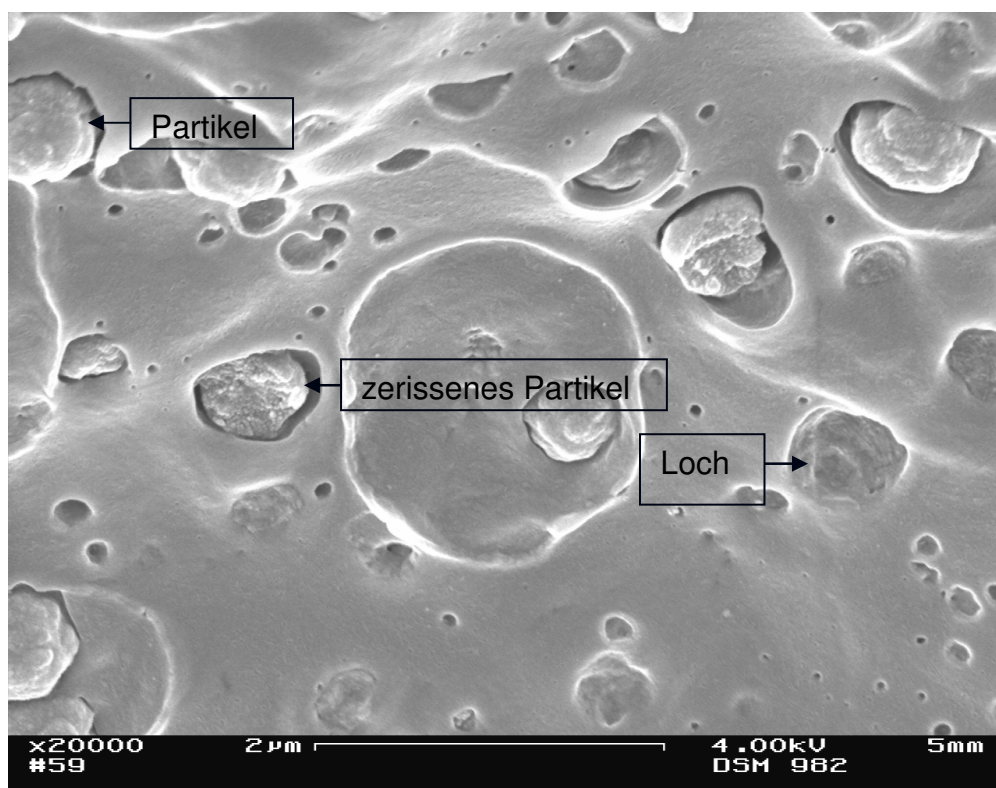


Abb.88 REM-Bild eines Kryobruchs der PHBV-Mischung PHBV10modPSv(5/50/180)

PS-Kern-PAGE-Schale-Partikel, deren Kern unvernetzt und Schale mit 10 Mol% AE vernetzt wurde, hatten nach 4.1.3 synthetisiert die dicksten Schalen (s. 5.1.5). Dennoch erweisen sie sich beim Mischungsprozess mit PHBV als ungeeignet. Abbildung 89 zeigt eine aufgebrochene Schale eines solchen Partikels. Offensichtlich war die Vernetzung der Schalen zu schwach, dass sie die Scherkraft während des Mischungsprozesses nicht aushielten. Im Inneren der Schale wird die raue Struktur

ersichtlich, die der ursprüngliche nach der einstufigen Methode mit HEMA modifizierte Kern hinterlassen hat. Es ist davon auszugehen, dass P(HEMA)-reiche Polymerketten des Kerns an die Schale gebunden blieben. Der größte Teil des unvernetzten Kerns, der nicht an die Schale gebunden war, ist bei den hohen Temperaturen in die Matrix übergegangen. An anderen Stellen der Probe waren Polymerphasen zu erkennen, die dem PS-reichen Kernpolymer zuzuschreiben sind. Dies kann ferner auch ein Indiz, dass eine chemische Verknüpfung von Schale und Kern bei der Aufpolymerisierung mit Ce(IV) stattfand, aber nicht effektiv genug war. Die Adhäsion der Schalen ist besser ausgeprägt als bei den Partikeln modPS. Eine Ablösung der Schalenteile von der Matrix fand selbst nach dem Abkühlen mit Stickstoff und anschließendem Kryobruch kaum statt, was eine Bestätigung für einen reaktiven Mischungsprozess ist, in dem die Epoxidringe der PAGE-Schale thermisch geöffnet worden sind und radikalisch mit dem PHBV reagierten.

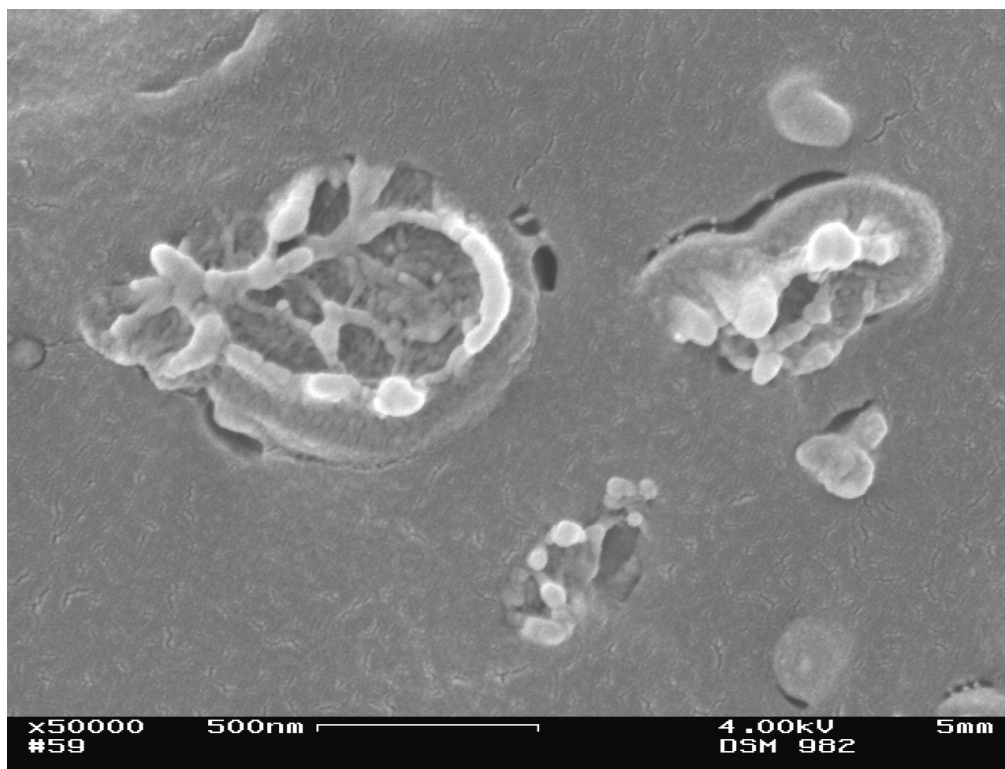


Abb.89: REM-Bild eines Kryobruchs der PHBV-Mischung PHBV10modPS-PAGEv(5/50/180)

In der Literatur wird von der Wirkung von Indigo-Blau als Nukleierungsmittel auf die Kristallinität isotaktischen PP berichtet [205]. Der Kristallisationsgrad bleibt zwar unverändert, jedoch nimmt die Größe der Sphärolithe ab. Mehrere aber kleinere

Sphärolithe wirken sich in der Regel positiv auf die Zähigkeit aus. Durch die **Optische Polarisationsmikroskopie, OPM**, stellt sich heraus, dass im Vergleich zu reinem PHBV die Sphärolithgröße deutlich abgenommen hat. Sind beim PHBV die einzelnen in Sequenzen angeordneten Rillen der Filamentgruppen, wie in Abbildung 90a, zu erkennen, ist beim PHBV mit 1 Gew% Indigo-Blau nur noch eine feinkörnige Struktur zu beobachten (Abb.91).

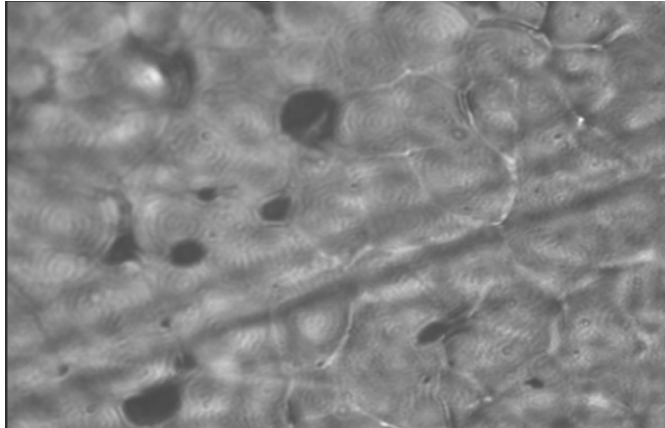


Abb.90a: OPM-Aufnahme bei 50-facher Vergrößerung

Sphärolithe im PHBV(5/50/180) mit typischer Sphärolithstruktur und wenigen größeren amorphen Bereichen (dunkle Flecken)

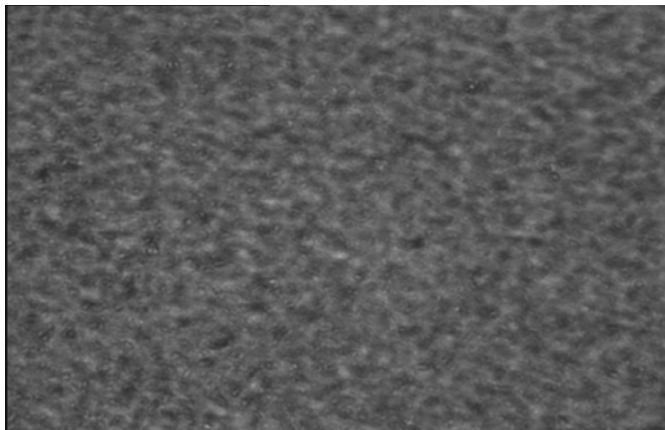


Abb.91: OPM-Aufnahme bei 50-facher Vergrößerung

Sphärolithe im PHBV mit 10Gew% IB: mehrere und kleinere Sphärolithe und weniger große amorphe Bereiche (dunkle Flecken)

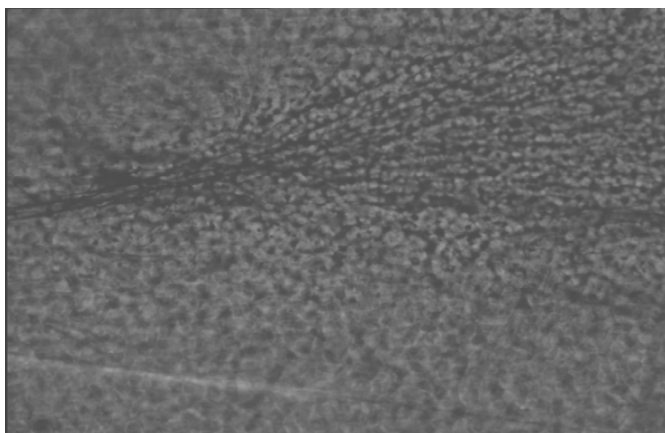


Abb.90b: OPM-Aufnahme bei 15-facher Vergrößerung

Sphärolithe im PHBV(5/50/180) (Körner) an der Entstehungsstelle von Rissen im Film

(gleiche Probe wie in Abb.92)

Abbildung 90b ist eine Übersicht vom Teil eines Risses in einem PHBV-Film. Die als Körner zu erkennenden Sphärolithe sind an den Rissstellen auseinander geschoben, was typisch für einen Spröbruch ist.

5.2.2.2 Mischungsprozess und Rheologie

Wie in 5.2.1.2 beschrieben, wurde auch hier bei den Proben das Mischungsverhalten durch die indirekte Beobachtung der Viskosität während des Mischungsprozess verfolgt. Allerdings fanden diese Versuche während Spinnprozessen an der Dong Hua Universität in Shanghai statt. Hier wurde das Drehmoment von einem Softwareprogramm direkt berechnet und graphisch dargestellt. Die Messung wurde bei $t = 0$ begonnen, als sie gesamte Mischung in den Plastifizierungsraum gedrückt, der Trichter entfernt und die Einfüllöffnung verschlossen worden ist. Schmelzprozesse konnten daher nicht verfolgt werden. Ebenso sind bereits in Gang gekommene Prozesse wie Polymerabbau oder chemische Reaktion, bis zu diesem Zeitpunkt nicht erfasst. Gleiches gilt für einen eventuellen restlichen thermischen Abbau nach dem Mischungsprozess während sich die Probe abkühlt. Deshalb sind alle Kraft- und Drehmomentkurven relativ zu bewerten, und die gemessenen Werte der verschiedenen Proben können nicht miteinander verglichen werden. Gleiches gilt für den Vergleich mit den Ergebnissen der im Anschluss durchgeführten Schmelzrheologie. Durch den Vergleich des Abfalls der Kraft- bzw. Drehmomentkurven kann lediglich auf die relative Empfindlichkeit der Mischungen bezüglich thermischen Abbaus geschlossen und ein Eintreten chemischer Reaktionen erkannt werden.

Wie vorauszusehen, ist die Viskosität bzw. das Drehmoment bei Zugabe von Füllstoffen stets größer als das der reinen Matrix (Abb.92). Etwas größer sind jene der vernetzten Polymerpartikel, deren Glasstemperatur aber deutlich unterhalb der Verarbeitungstemperatur liegt und somit keinen großen Widerstand leistet. Im Gegensatz dazu nimmt die Viskosität der mit HEMA modifizierten vernetzten Partikel weniger ab und scheint im Fall der emulgatorfreien Emulsionspolymerisation synthetisierten Partikel sogar zwischenzeitlich etwas anzusteigen. Solche Anstiege finden bei verspätet eintretender Reaktion statt (s. 3.1.2). Dies ist ein weiteres Indiz der unter 5.2.2.1 getätigter Aussage über die gute Adhäsion und teilweise

vorhandene Anbindung zwischen Partikel und Matrix. Ähnlich fallen die Kurven der Partikel mit dickerer PHEMA-Schale aus.

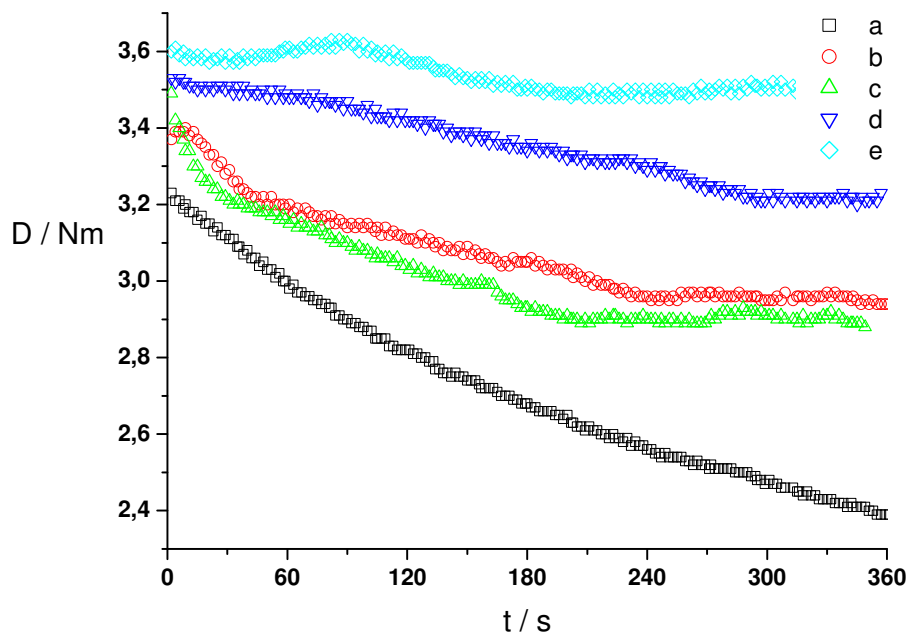


Abb. 92: Änderung des Drehmoments während 6 min Mischungsprozess bei 180°C und 50 U min⁻¹ von

a) PHBV und

PHBV mit 10GEW% organischer Polymerpartikel

b) PSv ($T_G = 125^\circ\text{C}$)

c) Copov ($T_G = 25^\circ\text{C}$)

d) modPSv nach zweistufiger Synthese ($T_G = 125^\circ\text{C}$, modifiziert)

e) modPSv nach emulgatorfreier Emulsionspolymerisation (einstufige Synthese) ($T_G = 125^\circ\text{C}$, modifiziert)

(Abkürzungen der Partikeltypen s. Anhang C)

Die Mischung mit 1 Gew% des Nukleierungsmittels Indigo-Blau wurden an der gleichen Apparatur durchgeführt. Dabei wurde die Verarbeitungstemperatur auf 170°C herabgesetzt. Sie liegt damit etwas unterhalb der Schmelztemperatur von PHB ($T_{\text{Smp,PHB}} = 172^\circ\text{C}$), weshalb eventuell Nukleierungsprozesse verfolgt werden können, die bei höheren Temperaturen nicht ersichtlich gewesen wären. Dies ist in Abbildung 93 bestätigt. Der krasse Anstieg der Viskosität und die grundsätzlich wesentlich höheren Viskositäten zeugen von einer höheren Kristallinität in der teilweise geschmolzenen Probe, die während des Mischungsprozess noch zunimmt. Dies muss allerdings nicht bedeuten, dass die Kristallinität auch nach Abkühlung auf

Raumtemperatur größer ist; es kann sich lediglich um eine frühere Kristallisation handeln, wie sie mit der isothermen DSC verfolgt werden könnte.

Die Mischung mit 1 Mol% **Dibenzoylperoxid**, **DBP**, war ein Vorversuch zur späteren Mischung mit Vinylgruppen modifizierten Silikatpartikeln. An den Vinylgruppen sollten Radikale gebildet werden und diese mit der Matrix reagieren. Allerdings führte dieser Vorversuch zur sofortigen Vernetzung des PHBV und anschließenden Zerstörung des chemischen Netzwerks. Vernetzungsreaktionen sind allgemein bekannt, wie im Beispiel von DCP, oder durch Einwirkung von Gammastrahlung (s. 3.2.1 und 3.2.3). Für die Bildung des Netzwerkes steht die außerordentlich hohe Viskosität zu Beginn und für die Zerstörung des entstandenen Netzwerkes in Bruchstücke der jähre Abfall der Viskosität (Abb.93). Am Ende wurde ein bröseliges Produkt erhalten.

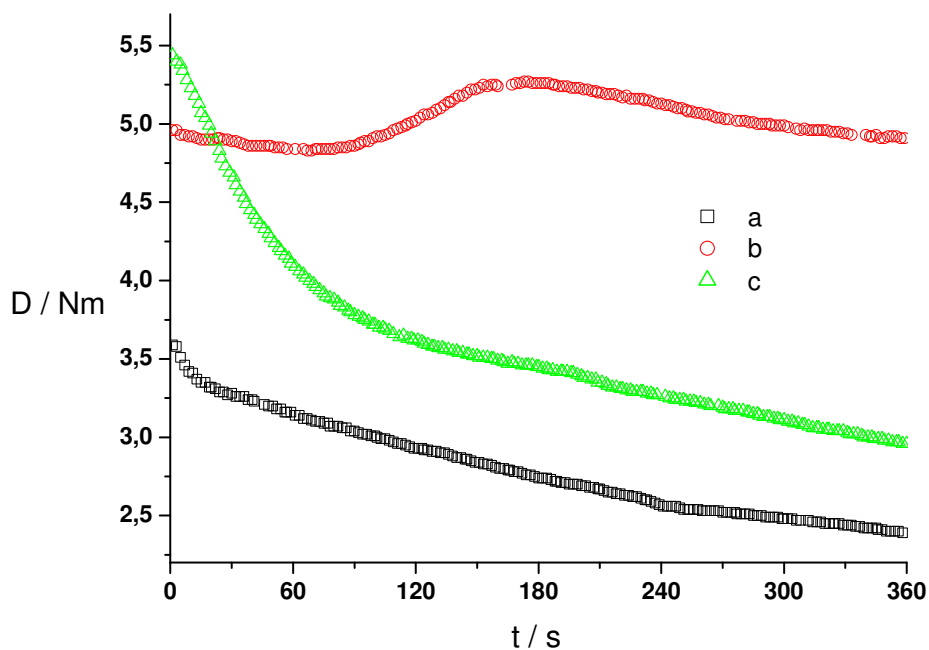


Abb.93: Änderung des Drehmoments während 6 min Mischungsprozess bei 170°C und 50 U min⁻¹
a) PHBV b) PHBV mit 1Gew% IB
c) PHBV mit 1Gew% DBP

Die Zersetzung verschiedener durch die Mischungskonditionen (5 min, 50 U min⁻¹ und 180°C) wurde mittels GPC untersucht. Bei Partikelzusätzen von 10 Gew% war die Trübung der Lösung von Polymer in Chloroform durch ungelöste vernetzte und gequollene Partikel so groß, dass eine Messung durch die GPC nicht möglich war. Eine Messung der Probe PHBV1IB war aufgrund des intensiven Farbstoffs Indigo-

Blau nicht möglich. Bei den Mischungen mit Partikeln hat sich eine zweite Fraktion kleinerer PHBV-Ketten mit einer mittleren Molmasse von ca. $M_n = 660 \text{ g mol}^{-1}$ gebildet. Aus dem mittleren Molekulargewicht für PHBV mit einem Anteil von 6.5 Mol% HV und der mittleren Molmasse der Fraktionen errechnen sich durchschnittliche Kettenlängen aus 7.59 Bausteinen für die kurzkettige Fraktion und 1 217 Bausteinen für die langkettige Fraktion. Im unvermischten PHBV bestanden die Polymerketten durchschnittlich aus 1 471 Bausteinen. Bei PHBV5PSv(5/50/180) war diesbezüglich ähnliches zu beobachten wie bei PHBV5Copov(5/50/180).

Während des Mischungs- bzw. Knetprozesses nimmt das durchschnittliche Molekulargewicht des reinen PHBV auf 73% ab (Tab.13). Dies geht mit der Abnahme der Polydispersität einher. Die Polymerketten werden also durch die thermischen und mechanischen Belastungen gespalten. Die Erwartung einer bei kleineren mittleren Molmassen vorliegende kleinere Gauß-förmige Größenverteilung ist bestätigt. Bei Zugabe von nur 5 Gew% vernetzter Polymerpartikel nimmt das durchschnittliche Molekulargewicht sogar bis auf 60% ab (Tab.13). Die Partikel erhöhen die Viskosität während des Mischprozess, wodurch höhere Scherkräfte entstehen, durch die die PHBV-Matrix belastet und zusätzlich abgebaut wird. Die Abbauprozesse finden bei den relativ kurzen Mischungszeiten vorwiegend in der Umgebung der Partikel statt, wo die lokale Scherung am größten ist. Durch diesen zusätzlichen Abbau bilden sich durch die schrittweise Segmentierung der größeren Polymerketten an den Partikeloberflächen die kleineren. So ist auch die bimodale Verteilung zu erklären. Da die fortschreitende Segmentierung der großen Polymerketten nach 5 min Mischungsprozess unterbrochen wird und ferner während der Segmentierung zum Teil auch Abspaltungen größerer Einheiten erfolgen kann, nimmt die Polydispersität der langkettigen Fraktion im Gegensatz zu unvermischem PHBV nicht ab sondern zu.

Probe	PHBV Pulver	PHBV (5/50/180)	PHBV5Copov (5/50/180)
$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$1.76 \cdot 10^5$	$1.28 \cdot 10^5$	$1.06 \cdot 10^5$
$M_w / \text{g mol}^{-1}$	$4.50 \cdot 10^5$	$2.39 \cdot 10^5$	$2.09 \cdot 10^5$
D	2.56	1.86	3.49

Tab.13: Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmassen sowie Polydispersitäten der langkettigen Fraktion von gelöster PHBV-Matrix nach dem Mischungsprozess sowie extrahiertem PHBV

Nachträgliche Rheologiemessungen am Platte-Platte-Schmelzrheometer lassen erkennen, dass das PHBV nicht nur durch den Mischungsprozess stark abgebaut hat, sondern darüber hinaus durch die Partikel, die die Viskosität der PHBV-Schmelze erhöhen, wodurch das PHBV bei Mischprozessen stärker belastet worden ist (Abb.94). Dieser Effekt ist bei höheren Partikelanteilen nur etwas stärker ausgeprägt. Dabei ist es fast unwesentlich, ob es sich um weichere oder härtere Partikel handelt, da die Verarbeitungstemperatur beim Mischprozess jeweils deutlich oberhalb der Glasübergangstemperaturen der Partikel lag. Auch bei diesen Messungen muss berücksichtigt werden, dass die Proben während des Abkühlens nach dem Mischungsprozess noch thermisch abgebaut haben könnten. Außerdem wurden die Proben im Schmelzrheometer vor Messungsbeginn geschmolzen und durch den Druck, der durch das Zusammenfahren der Rheometerplatten auf die Probe ausgeübt worden ist, das Material zusätzlich mechanisch belastet. So ist es kein Widerspruch, dass Abbildung 94 eine höhere komplexe Viskosität für geknetetes PHBV (a) als für PHBV10PSv (d) zeigt. Stellt man sich den Verlauf der Kurven der vorangegangenen Zeit für $t < 0$ vor, so ist zu erkennen, dass sich die Kurven a) und d) schneiden, was der Reihenfolge der gemessenen Drehmomente während der Mischungsprozesse entspricht.

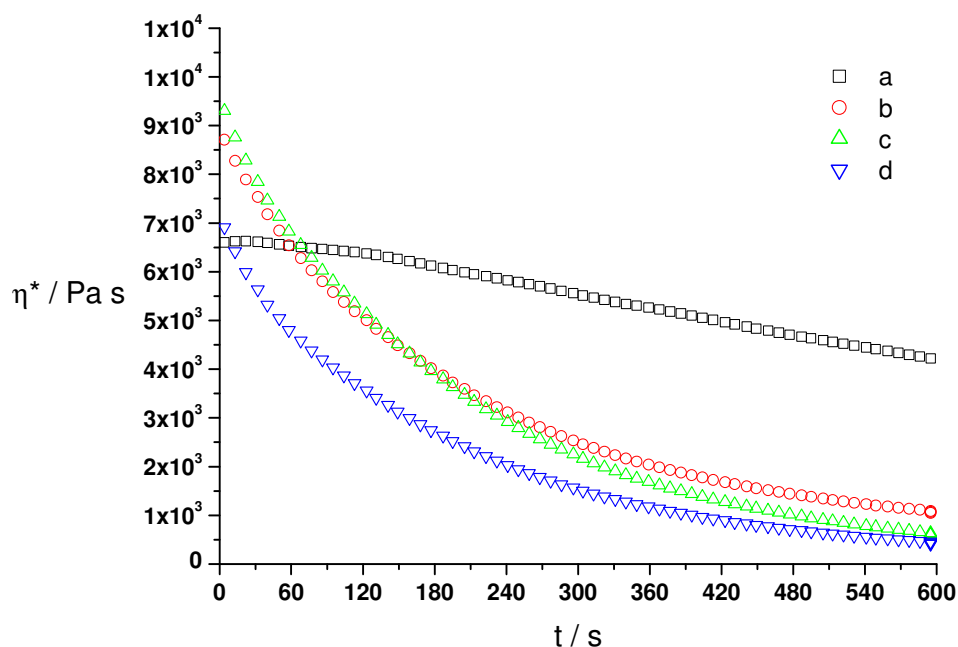


Abb.94: Viskosität im Zeitverlauf bei $\varepsilon = 5\%$ und $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$
 Alle Proben wurden 5 min bei 180°C und 50 U min^{-1} gemischt:
 a) PHBV(5/50/180) b) PHBV5PSv(5/50/180)
 c) PHBV5Copov(5/50/180) d) PHBV10PSv(5/50/180)

5.2.2.3 Kristallinität der Matrix in Polymermischungen

In wie fern die Kristallinität der Matrix durch die Wechselwirkung mit den Partikeln beeinflusst wird, wurde mittels DSC anhand PHBV mit verschiedenen Mengen der mit PHEMA modifizierten Partikel modPSv untersucht. In Abbildung 95 sind die gemessenen Werte der spezifischen Schmelzenthalpien mit den hypothetisch errechneten Werten verglichen. Bei diesen errechneten Werten sind ausschließlich die Masseanteile der amorphen Partikel, nicht aber eventuelle Wechselwirkungen zwischen Partikel und Matrix berücksichtigt worden. Die errechneten Werte liegen fast auf der angenäherten Linie der DSC-Werte. Daraus folgt, dass die Partikel trotz der Modifikation mit HEMA die Kristallinität der Matrix nicht nachweislich beeinflussen. Sie sinkt mit dem Masseanteil der amorphen Partikel. Außerdem ist die Streuung der Messpunkte auf den Fehlerbereich der DSC-Messung zurückzuführen.

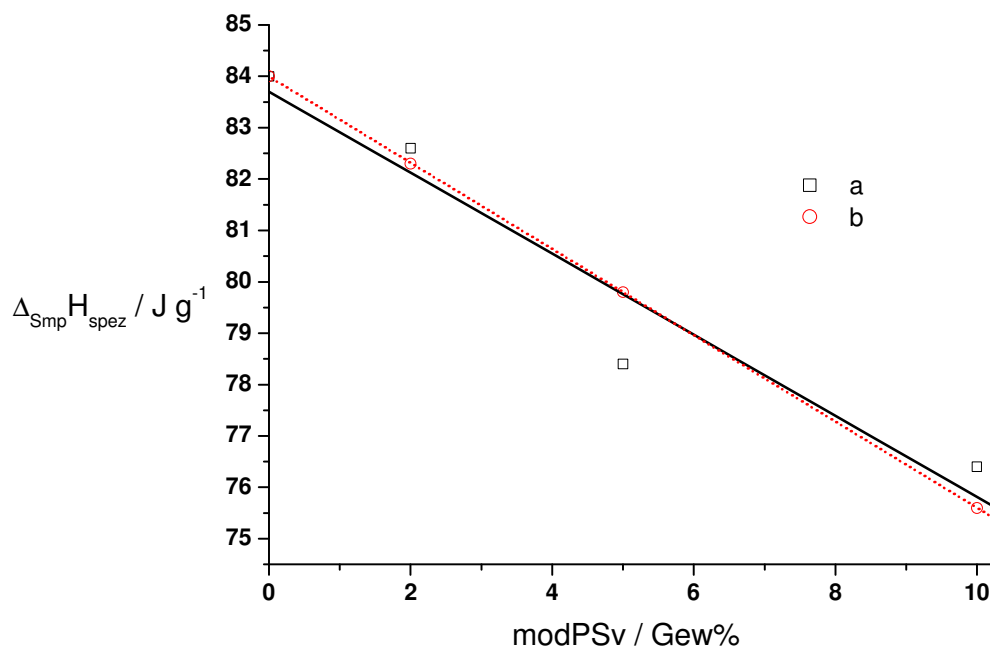


Abb.95: Spezifische Schmelzenthalpie als Funktion des Gewichtanteils von modPSv in der Polymermischung
a) Werte der DSC
b) hypothetisch errechnete Werte

Indigo-Blau hat auf den Kristallisationsgrad von PHBV keinen Einfluss, was mit den Ergebnissen der OPM darauf schließen lässt, dass sich lediglich mehrere und kleinere Sphärolithe gebildet haben.

5.2.2.4 Mechanische Untersuchungen

Aus Zug-Dehnungsexperimenten ist ersichtlich, dass alle Partikel die Steifigkeit und Festigkeit etwas erhöhen (Abb.96). Sie verhalten sich somit hinsichtlich ihrer größeren Young-Moduln wie Füllstoffe in einem Polymerverbundstoff. Dass die Erhöhung der Moduln nicht auf die Eigenschaft der Partikel, als Nukleierungsmittel zu wirken, zurückzuführen ist, beweisen die sich nicht ändernden spezifischen Schmelzenthalpien bei Messungen mittels DSC unter Berücksichtigung, dass bei den Verbundstoffen 10 Gew% der Probenmasse amorph vorliegende Füllstoffe sind. Bei der Polymermischung mit Indigo ist die Steifigkeit wesentlich größer, was durch eine größere Homogenität der Matrix durch kleinere und gleichmäßiger verteilte Sphärolithe sowie einen erhöhten Kristallisationsgrad zu begründen ist. Da der Kristallisationsgrad, wie durch DSC-Messungen bestätigt worden ist, im Vergleich zu reinem PHBV unverändert bleibt, bleibt auch die Festigkeit unverändert. Die Polymerpartikel beeinflussen das Material alle auf ähnliche Weise. Selbst bei den Partikeln mit einer Glastemperatur von 25°C werden Modul und Reißfestigkeit etwas erhöht. Auffallend ist eine erhöhte Reißfestigkeit der mit Säuren bzw. Laugen behandelten Proben. Bei den mit HEMA modifizierten Partikeln ist kein besonderer Unterschied zu erkennen, jedoch konnte bei höheren Mischungsraten die Reißdehnung auf durchschnittlich 12% angehoben werden. Zwischen PHBV(5/50/180) und PHBV(5/150/180) gab es jedoch keinen Unterschied bei der Betrachtung der Zug-Dehnungskurven, was darauf schließen lässt, dass die Partikel bei extremeren Mischungsbedingungen besser mit der Matrix reagieren können, wofür auch Abbildung 88 spricht (s. 147).

Hinsichtlich des Anteils an elastischen Verhalten sind kaum Unterschiede zwischen unter gleichen Mischungskonditionen gekneteten PHBV und Polymermischungen mit Partikeln bzw. Indigo-Blau zu erkennen. Im Fall, dass an Partikel PHBV-Ketten kovalent gebunden und mit den Polymerketten der Matrix verwickelt sind, ist ein Ansteigen des elastischen Anteils gegenüber den viskosen und damit kleinere $\tan\delta$ -Werte zu erwarten.

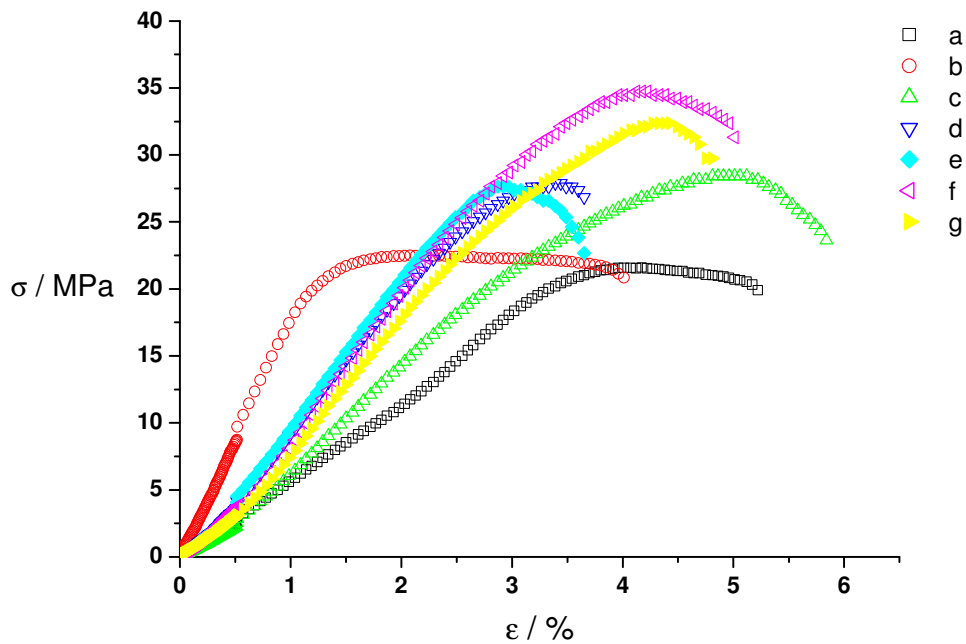


Abb.96: Zug-Dehnungs-Kurven von
a) PHBV(5/50/180) b) PHBV1Indigo(5/50/180)
c) PHBV10Ob51(5/50/180) d) PHBV10Ob79(5/50/180)
e) PHBV10Ob92(5/50/180) f) PHBV1pH12(5/50/180)

Alle Mischungen weisen kleinere $\tan\delta$ -Werte im Vergleich zu unter gleichen Konditionen gekneteten PHBV auf (Abb.97). Damit sind die viskosen Verhaltensanteile in den Mischungen durch das Hinzufügen von Füllstoffen bzw. Additiven zurückgegangen. Bei den Mischungen mit Füllstoffen ist dies durch den partiellen Ersatz von teilkristallinen PHBV durch vernetzte Partikel zu begründen. Ein bestimmtes Volumen ist von chemisch vernetzten und somit in ihrer Form fixierten Partikel ausgefüllt. Dieses Volumen besteht bei unvermishtem PHBV aus amorphen und kristallinen Anteilen, die zum Fließverhalten bzw. elastischen Verhalten beitragen. Bei den Mischungen mit Partikeln findet in den Volumenbereichen der Partikel kein Fließen statt. Da die Partikel zur Steigerung der Elastizitätsmoduln beitragen, muss der elastische Verhaltensanteil gemäß $G^* = G' + iG''$ entsprechend größer sein (Abb.98). Bei PHBV1IB(5/50/180) trug Indigo-Blau zur Bildung mehrerer kleinerer Sphärolithe bei. Diese wirken hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen den amorphen Bereichen mit den Oberflächen der Sphärolithe wie Partikel, und die Bewegung der Polymerketten in den amorphen Bereichen zur Einnahme anderer Konformationen sind zusätzlich eingeschränkt, was sich ebenfalls durch einen

Rückgang des viskosen Verhaltenanteils und damit durch kleinere $\tan\delta$ -Werte bemerkbar macht (Abb.97). Im Vergleich zu den anderen Kurven scheint das viskose Verhalten dieser mit Indigo-Blau gemischten Proben weiter zurückzugehen, was an einer kinetisch verzögerten Nachkristallisation der amorphen Bereiche liegen könnte. Diese Tendenz ist bereits bei geknetetem PHBV festzustellen, bei dem das freie Volumen der amorphen Bereiche größer ist, als das bei Mischungen mit Partikeln. Das freie Volumen der amorphen Bereiche bleibt bei gleichem Kristallisationsgrad im mit Indigo-Blau gemischten Material unverändert. Allerdings würden Kristallisationsprozesse durch die größere Oberfläche der kleineren Sphärolithe beschleunigt werden.

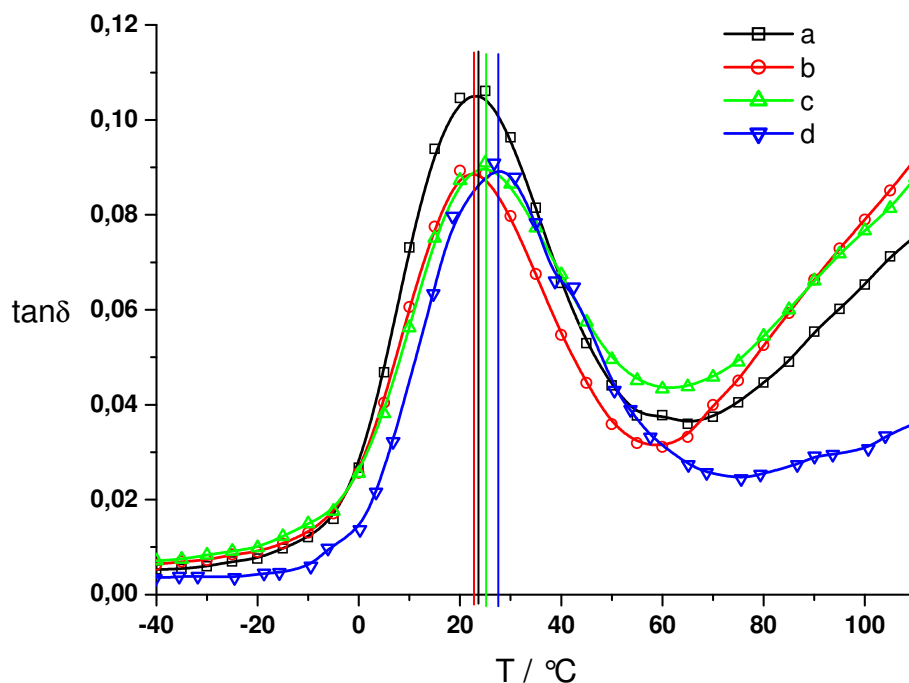


Abb.97: DMTA

Verlauf von $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Biegefrequenz von 10 Hz

a) PHBV(5/50/180)

b) PHBV10Copolv(5/50/180)

c) PHBV10modPSv(5/50/180)

d) PHBV1IB(5/50/180)

Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur bei einer frequenziellen Belastung unterscheidet sich bei geknetetem PHBV kaum von solchem, welches mit Copolymerpartikeln, die bei DSC-Messungen eine ähnliche Glasübergangstemperatur wie die der Matrix aufweisen, gemischt wurde (Abb.97).

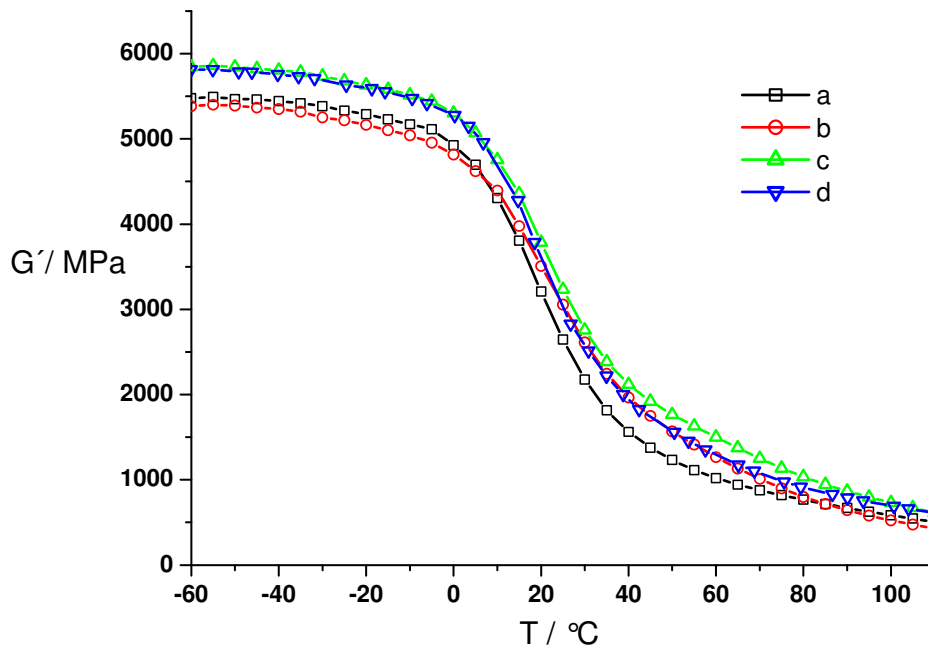


Abb.98: DMTA

Verlauf der Speichermoduln in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Biegefrequenz von 10 Hz

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| a) PHBV(5/50/180) | b) PHBV10Copol(5/50/180) |
| c) PHBV10modPSv(5/50/180) | d) PHBV11B(5/50/180) |

Bei Partikeln mit einer Glasübergangstemperatur, die wesentlich über der des PHBV liegt und mit denen eine attraktive Wechselwirkung durch Adhäsion oder chemischer Bindung mit der Matrix zu Stande kam, wie dies bei mit HEMA modifizierten vernetzten PS-Partikeln der Fall ist, wird das Fließverhalten nicht nur zurückgedrängt, was sich durch die kleinere Amplitude der $\tan\delta$ -Kurve bemerkbar macht, sondern ein Fließen der amorphen Bereiche tritt zudem verspätet ein. Daher ist der Anstieg der Glasübergangstemperatur bei frequenzieller Belastung in der Matrix solcher Polymereigenschaften stärker ausgeprägt. Gleiches gilt für PHBV mit mehreren kleineren Sphärolithen. Der Kontakt der amorphen Bereiche mit den Sphärolithoberflächen ist größer. Darüber hinaus verbinden mehr Polymerketten kristalline und amorphe Bereiche miteinander, da bei gleicher Kettenlänge aber kleineren Sphärolithen die Wahrscheinlichkeit größer ist, dass ein Segment einer Polymerkette in ein oder mehreren Sphärolithen eingebaut ist. Damit erhöht sich auch die Anzahl der tie-Moleküle pro Volumenelement.

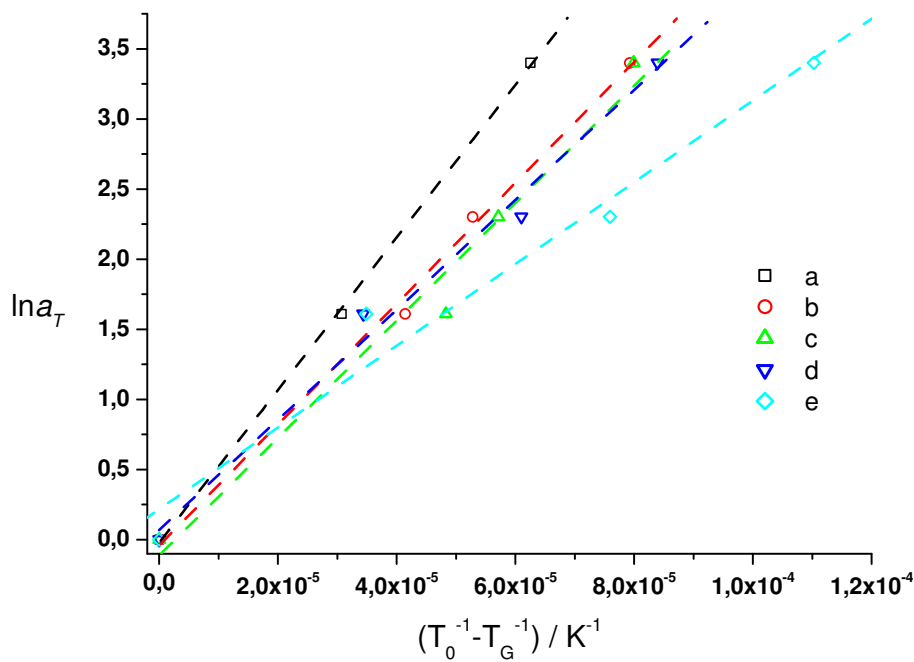


Abb.99: DMTA
 $\tan\delta$ -Kurven bei einer Biegefrequenz von 10 Hz
 a) PHBV(5/50/180) b) PHBV10Copolv(5/50/180)
 c) PHBV10modPSv(5/50/180) d) PHBV1IB(5/50/180)

In Abbildung 99 sind Arrhenius-Geraden dargestellt. Durch die Maxima der $\tan\delta$ -Kurven und somit die von der Biegefrequenz abhängigen Glasübergangstemperaturen, die für jede Probe bei 1, 5, 10 und 30 HZ gemessen worden sind, lassen sich die Punkte der Graphen gemäß Gleichung 22 berechnen (s. 3.1.4.2, S.32). Referenztemperatur, T_0 , war die Glasübergangstemperatur bei 1 Hz. Daher nahm der Logarithmus des Verschiebungsfaktors, $\ln a_T$, für 1 Hz den Wert Null an und ist Bezugspunkt. Die Darstellung einer Geraden anhand mehrerer Punkte war nicht möglich, da das Messfenster von PHBV bei der DMTA hinsichtlich dynamischer und mechanischer Belastung stark begrenzt ist. Andererseits würden sich die Werte von Messungen in kleineren Frequenzabschnitten zu sehr im Fehlerbereich bewegen. Die zur viskoelastischen Dissipation aufgebrauchten molaren Aktivierungsenergien, E_A , wurden aus den Steigungen der Geraden in Abbildung 99 und der Multiplikation mit der universellen Gaskonstante, R , erhalten (Tab.14).

Probe	$E_A / \text{J mol}^{-1}$
PHBV(5/50/180)	452
PHBV10Copov(5/50/180)	428
PHBV10PSv(5/50/180)	378
PHBV1IB(5/50/180)	245

Tab.14: Aktivierungsenergien zur viskoelastischen Dissipation aus den Steigungen der Arrhenius-Geraden in Abb.101

Ferner sind Eindringhärten nach Martens gemessen worden (s. 4.3.3). In Tabelle 15 sind die Eindringhärten bei maximaler Eindringtiefe, HM, die dazu aufgebrauchten gesamten Verformungsenergien, W_{ges} , die plastischen sowie die gesamten elastischen Anteile der Verformungsenergien, W_{pl} bzw. W_{el} , die Eindringmoduln und das relative Kriechen nach dem Eindringen sowie nach der Krafrücknahme, K_{rel}^+ bzw. K_{rel}^- , gegenübergestellt. Beim relativen Kriechen wird der Wert der Eindringtiefe, der erreicht worden ist, sobald die Kraft konstant gehalten wird, mit dem Wert der Eindringtiefe verglichen, der nach 15 s Kraftkonstanz vorliegt. Die Partikel „Copov“ setzen die Härte aufgrund ihrer niedrigen Glasübergangstemperatur etwas herab. 10 Gew% des teilkristallinen PHBV sind mit seinem harten kristallinen Anteil durch vernetzte weiche Partikel ersetzt. Hinsichtlich des gleichen Kristallisationsgrads ist ein Härteunterschied zwischen geknetetem PHBV und PHBV mit 1 Gew% mit mehreren kleineren Sphärolithen nicht zu beobachten. Die elastischen und plastischen Verformungsanteile bleiben bei allen Proben unverändert. Gemäß der geringeren Härte von PHBV10Copov(5/50/180) ist auch der Eindringmodul etwas kleiner. Auffällig ist die geringe Abnahme des Kriechverhaltens bei der Mischung mit elastischen Partikeln und die stark ausgeprägte Abnahme des Kriechverhaltens bei der Mischung mit Indigo-Blau, was auch hier auf die kleineren amorphen Bereiche zurückzuführen ist.

Probe	HM / N mm^{-2}	$W_{\text{ges}} / \text{nJ}$	$W_{\text{el}} / \%$	$W_{\text{pl}} / \%$	E / GPa	K_{rel}^+	K_{rel}^-
PHBV(5/50/180)	124	6362	58	42	2,77	6,88	-30,1
PHBV10Copov(5/50/180)	93	7224	57	43	2,08	5,44	-25,6
PHBV1IB(5/50/180)	121	6273	60	41	2,68	3,14	-10,7

Tab.15: Ergebnisse der Eindringhärtemessungen nach Martens
(Erklärung der Größen s. Text)

5.2.3 PHBV-Verbundstoffe aus Partikeln auf Silikatbasis

Die Polymerverbundstoffe wurden, wie in 4.2.1 beschrieben, hergestellt. Gleiches trifft für die Präparation sämtlicher Prüfkörper zu (s. 4.2.2).

Silikatpartikel wurden für diese Untersuchungen gewählt, da sie in jedem Falle sich bezüglich ihrer Härte von den organischen Polymeren abheben. Somit ist es möglich, Partikel mit Kern-Schale-Struktur mit hartem Kern und weicher Schale einzusetzen, die trotzdem bei ihrer Synthese und Applizierung keine Probleme bereiten, da die organischen Polymerschalen keineswegs kautschukartig sein müssen. Ein weiterer Vorteil bildet die Biokompatibilität von Silikaten, die, obwohl sie nicht bioabbaubar sind, in kleineren Mengen bedenkenlos im Körper zurückbleiben können. Ferner könnten diese Partikel, sofern sie nicht eingeschlossen sind, wie dies im Knochenheilungsprozess der Fall sein würde, durch den Harn wieder ausgeschieden werden, sofern sie die Poren der Nieren passieren können.

5.2.3.1 Mikroskopische Untersuchungen

In Vorversuchen wurden kommerziell erhältliche Silikatpartikel verwendet. Es handelte sich um unförmige und kantige Partikel, deren Größen bis zu 60 µm betrugen. In einem Falle handelte es sich um mit 3-APTEOS modifiziertes Silikat. Die AP-Gruppen bilden dort Domänen (Abb.100). Beim Mischungsprozess reagieren die Aminogruppen mit der Polymermatrix. Die Partikel sind allerdings zu groß, als dass sie ohne größeren Widerstand durch die Schmelzmischung mitbewegt werden könnten. Daher entsteht vermutlich solch eine hohe Spannung, die die Si-C-Bindungen spalten. In Abbildung 101a sind die abgerissenen AP-Domänen zu erkennen. Sie scheinen dermaßen an der Matrix zu haften, dass an der Stelle des Kryobruchs Krater entstehen. Abbildung 101b hingegen präsentiert ein Bruchstück eines Silikatpartikels – vermutlich ohne AP-Gruppen.

Alle Silikatpartikel sowie ihre modifizierten Spezies ließen sich unabhängig von ihrer Größe problemlos in der Matrix verteilen (Abb.102a). Allerdings lassen sich bei genauerem Hinsehen Ablösungen von der Matrix erkennen, was auf keine gute Adhäsion hinweist. Die Silikatpartikel sind nicht kovalent an die Matrix gebunden und folgen der Kontraktion des PHBV während des Eintauchens in flüssigem Stickstoff beim Kryobruch nicht (Abb.102b).

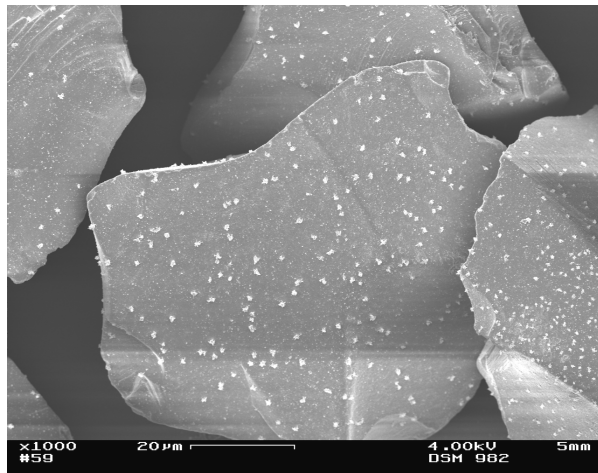


Abb.100: Silikatpartikel mit Domänen aus AP-Gruppen (Si(AP))
Modifizierung: 1.4 mmol g^{-1}
 $d = 40 - 60 \text{ µm}$

Abb.101: Silikatpartikel aus Abb.102 im Verbundstoff PHBV3Si(AP)(3/50/180)
a) abgerissene Domänen in Kratern
b) Bruchstück ohne AP-Gruppen

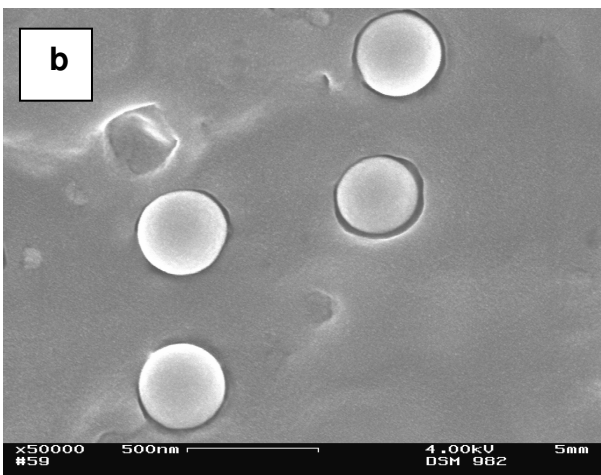
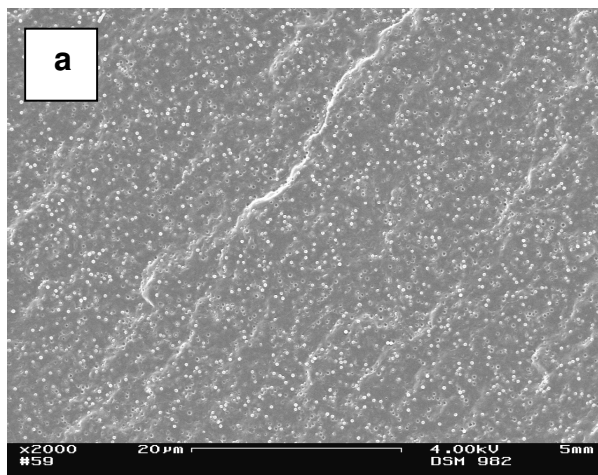
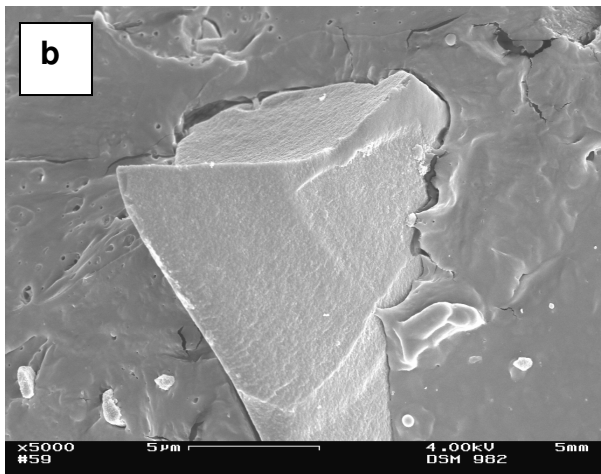
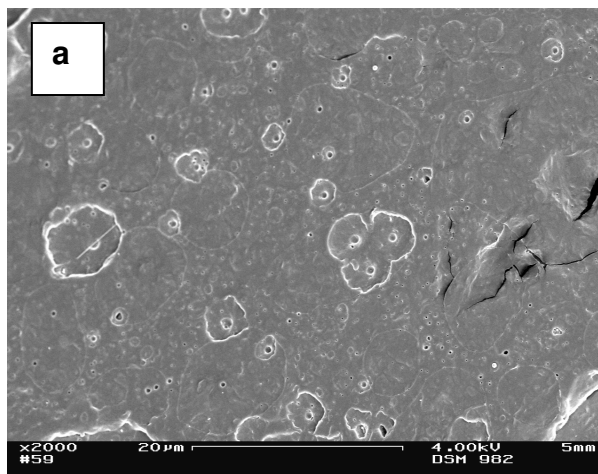


Abb.102: SiO_2 -Partikel, $d = 300 - 340 \text{ nm}$
a) gleichmäßige Verteilung in der Matrix
b) Ablösung der Partikel nach dem Kryobruch

Beobachtungen mittels der OPM von Verbundstoffen mit Silikatpartikeln und Si(TEOVS) ließen unter den angewandten Aufnahmebedingungen keine Spherulite erkennen. Vermutlich handelt es sich auch hier wie bei den Aufnahmen der Mischungen mit Indigo um mehrere kleinere Sphärluithe (s. 5.2.2.1).

5.2.3.2 Mischungsprozesse und Rheologie

Zunächst wurde wieder die Änderung der Mischungskraft, die von den Schneckenwellen während des Mischungsprozess aufgebracht werden musste, im Laufe der Zeit verfolgt. In Abbildung 103 ist der Verlauf der Kurven für PHBV unter den gewöhnlichen Mischungskonditionen (180°C , 50 U min^{-1}) und PHBV mit Silikatpartikeln Si(AP) im Größenbereich von 40 bis $60 \mu\text{m}$ und einer Oberflächenmodifikation von $1.4 \text{ mmol g}^{-1} \text{ SiO}_2$ (s. Abb.100) aufgetragen. Die Viskosität der Verbundstoffschmelzen sinkt drastisch; die unförmigen großen und reaktiven Partikel wirken destruktiv auf die Matrix.

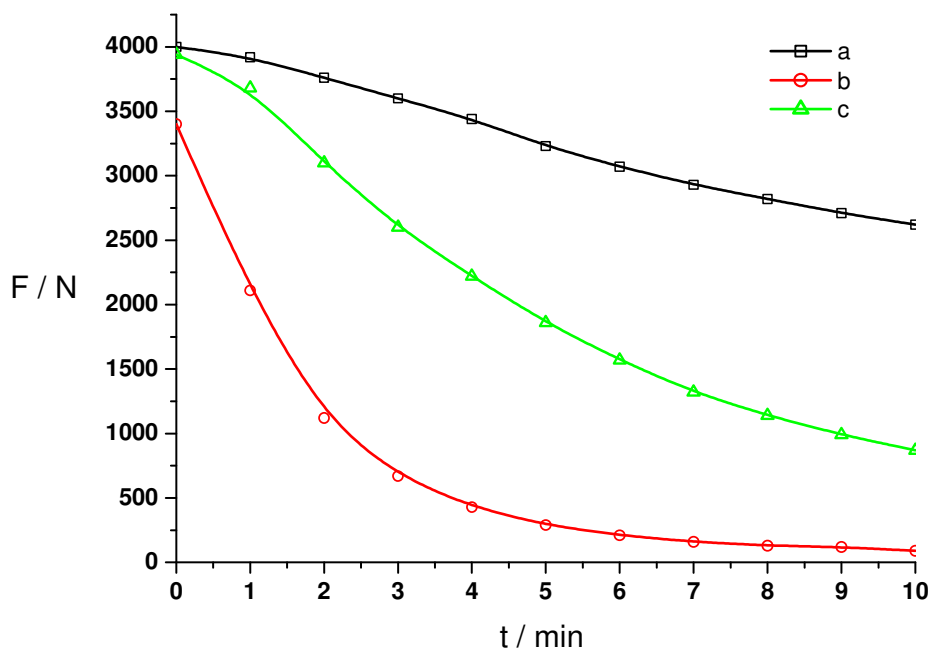


Abb.103: Änderung der Mischkraft der Schneckenwellen im Verlauf der Extrudierung:
a) PHBV b) PHBV10Si(AP) c) PHBV3Si(AP)

In wie fern die Reaktivität der Partikeloberflächen losgekoppelt von der Form und Größe einen destruktiven Einfluss auf die Matrix hat, wurde im Anschluss mit verschiedenen kugelförmigen Silikatpartikeln vergleichbarer Größe untersucht (Abb.104). Die zerstörende Wirkung der Partikel auf die Matrix aufgrund ihrer Härte oder reaktiven Oberflächen tritt in den Hintergrund, und die Viskosität wird durch die Partikel erhöht. Selbst Si(APTEOS) tragen entsprechend ihrer Konzentration zur Viskositätserhöhung bei. Bei Si(TEOVS) trifft dies bereits nicht mehr zu. Bei größeren

Anteilen geht die Viskosität zurück, was auf eine Zerstörung der Matrix hindeutet. Mit Ausnahme der Kurve c2 weisen die Kurven der Partikel mit Amino- oder Vinylgruppen geringere Gefälle auf, was auf eine Reaktion und die Bildung von gepfropften Matrixketten an den Partikeloberflächen hindeutet.

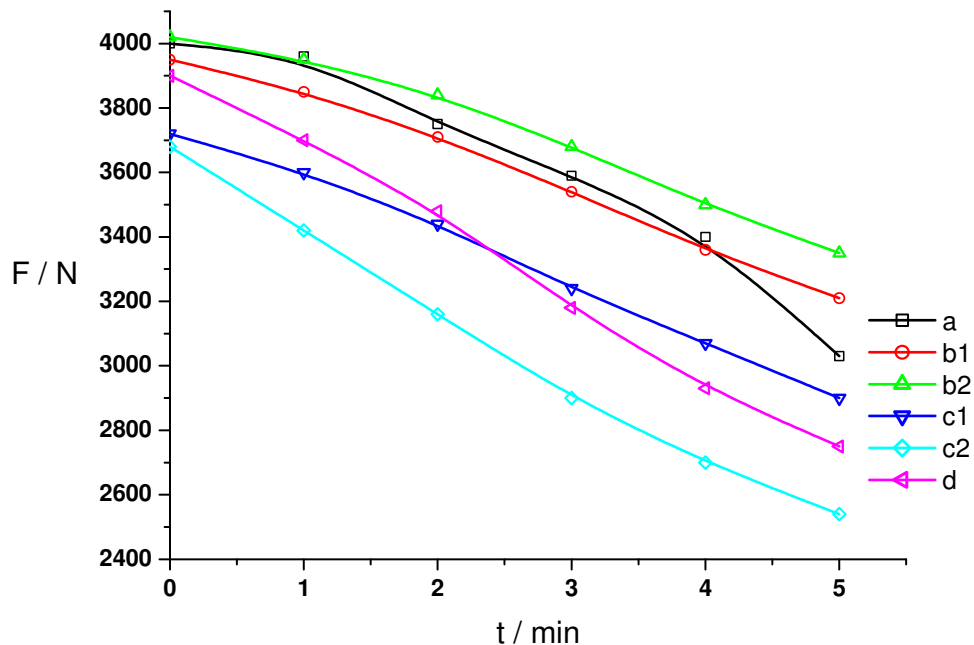


Abb.104: Änderung der Scherkraft im Verlauf des Mischungsprozess bei 50 U min⁻¹ und 180 °C:

a) PHBV10Si b1) PHBV5Si(APTEOS) b2) PHBV10Si(APTEOS)
c1) PHBV5Si(TEOVS) c2) PHBV10Si(TEOVS) d) PHBV
(Durchmesser aller Silikatpartikel ca. 500 nm)

Die hergestellten Verbundstoffe wurden anschließend der rheologischen Untersuchung mit dem Platte-Platte-Schmelzviskosimeter unterzogen (Abb.105). Hier zeigt sich deutlich das Ausmaß, wie sehr sich die Matrix während der Mischungsprozesse mit den verschiedenen Füllstoffen zersetzt hat. Sie ist durch die absolut nicht duktilen Füllstoffe mechanisch irreversibel belastet worden, und die höheren Viskositäten führten durch höhere Scherkräfte zu einem verstärkten Abbau. Aufgrund der in 5.2.2.2 beschriebenen Probleme beim Vergleich der Drehmoments- bzw. Kraftkurven, die während des Mischungsprozess aufgezeichnet worden sind mit den Viskositätskurven der Schmelzrheologie, ist ein Abfallen der Viskosität von unvermischem PHBV unterhalb der der Verbundstoffe zu erklären.

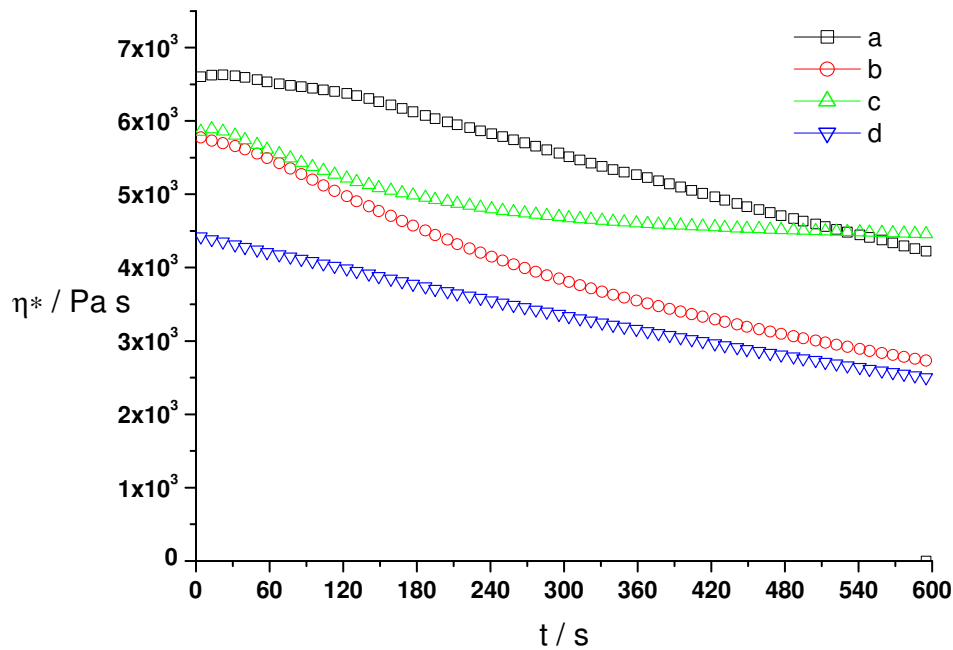


Abb.105: Viskosität im Zeitverlauf bei $\varepsilon = 5\%$ und $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$
 Alle Proben wurden 5 min bei 180°C und 50 U min^{-1} gemischt

- | | |
|---------------------|--------------------|
| a) PHBV | b) PHBV5Si* |
| c) PHBV5Si(APTEOS)* | d) PHBV5Si(TEOVS)* |

(* Partikeldurchmesser* ca. 170 nm)

Besonders bei den Untersuchungen der Füllstoffe mit Silikatpartikeln, die mit reaktiven chemischen Gruppen modifiziert sind, ist eine Stagnation der Viskositätsabnahme zu erkennen.

Die folgenden Untersuchungen der Entwicklung des Drehmomentes der Schneckenwellen während der Extrudierung wurden an der Dong Hua Universität in Shanghai bei 176°C vorgenommen (Abb.106). Im Vergleich zu reinem PHBV ist die Viskosität bei Schmelzen mit Vinylgruppen modifizierten Partikeln etwas höher. Dies scheint im Widerspruch mit Abbildung 104 zu stehen, bei der die Viskosität ähnlich großer Partikel niedriger zu sein scheint. Allerdings sind, wie bereits erwähnt, die Absolutwerte bei weitem nicht so zuverlässig, wie die gemessenen dieser Apparatur und vor allem der durch die Schmelzrheologie ermittelten (Abb.106). Die Kurve der Mischung mit dem Initiator DBP ist bereits diskutiert (s. 5.2.2). Ferner wurde das System PHBV mit Si(TEOVS) und DBP extrudiert verfolgt. Das System verhält sich ähnlich wie die Mischung mit DBP, und es kam vorwiegend zur Bildung eines

chemischen Netzwerkes der Matrix. Das Produkt war bröselig und für weitere Untersuchungen ungeeignet.

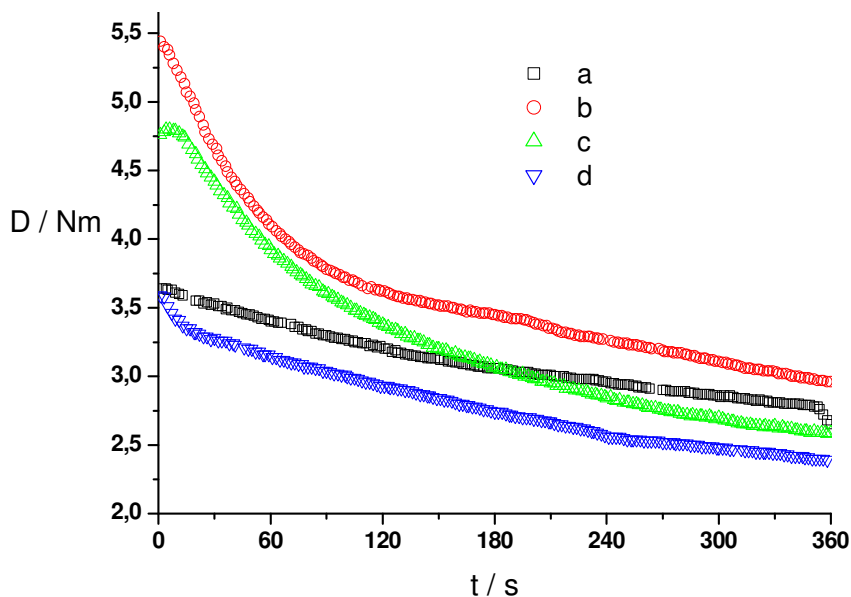


Abb. 106: Änderung des Drehmoments während des Mischungsprozess bei 176°C und 50 U min⁻¹

- | | |
|------------------------|-------------|
| a) PHBV10Si(TEOVS) | b) PHBV2DBP |
| c) PHBV10Si(TEOVS)2DBP | d) PHBV |

Das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der Matrix nach den Mischungsprozessen wurden mittels GPC untersucht. Ebenso, wie in 5.2.2.2 beschrieben, bildet sich eine Fraktion kleinerer PHBV-Ketten durch die schrittweise Segmentierung von PHBV an den Partikeloberflächen aufgrund hoher lokaler Scherkräfte, und es liegt eine bimodale Verteilung vor (Abb.107).

Verbundstoffe mit TEOVS modifizierten Silikatpartikeln lösten sich selbst nach der Extraktion nicht vollständig in Chloroform, wo hingegen die anderen Verbundstoffe leicht löslich waren. Durch die GPC sind nur die löslichen Anteile der Proben PHBV5Si(TEOVS)(5/50/180) und PHBV10Si(TEOVS)(5/50/180) erfasst und die Werte nicht quantitativ zu diskutieren. Ebenso sind die Flächen unter den Kurven verschiedener Proben nicht miteinander vergleichbar, da ihre Konzentrationen an gelöstem Polymer unterschiedlich waren. Ein Vergleich des Integrals der Fraktion kleiner Molmassen mit der Fraktion großer Molmassen einer Probe ist zulässig. Segmentierungen an den Oberflächen von Silikatpartikeln sind etwas schwächer als

an vernetzten Polymerpartikeln ausgeprägt. Alle in ihrer Form fixierten Partikel erhöhen die Viskosität um ähnliche Beträge. Bei den vernetzten Partikeln kann es oberhalb der Glasübergangstemperaturen zu einer verstärkten Wechselwirkung der erweichten Partikel mit der Matrix kommen. Des Weiteren können PHBV-Ketten sich an ihren Kettenenden im grobmaschigen chemischen Netzwerk der Partikel verfangen. Die Segmentierung nimmt generell mit zunehmendem Partikelgehalt zu (Ab.109c).

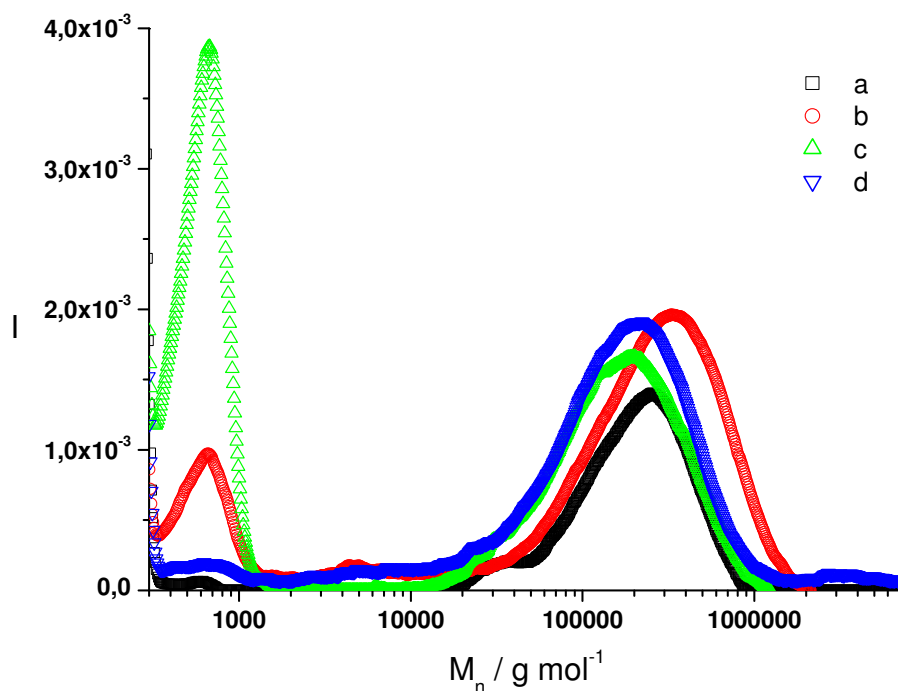


Abb.107: GPC-Messkurven der in Chloroform gelösten PHBV-Matrix nach fünfminütigem Mischprozess bei 50 U min^{-1} und 180°C

- | | |
|-------------|--------------------|
| a) PHBV | b) PHBV5Si |
| c) PHBV10Si | d) PHBV10Si(TEOVS) |

Auffallend ist die Abnahme der Segmentierung beim Einsatz von mit TEOVS modifizierten Silikatpartikeln, bei denen während des Mischungsprozess eine chemische Reaktion mit der Matrix durch Kettenspaltung des PHBV und radikalische Pfropfung an die Partikel erwartet worden ist. Die Bildung einer zweiten Fraktion bei kleinen Molmassen ist kaum ausgeprägt. Andererseits hat die mittlere Molmasse der langkettigen Fraktion nur schwach zugenommen. Wird bedacht, dass ein wesentlicher Teil der Verbundstoffe mit TEOVS modifizierten Silikatpartikel in Chloroform unlöslich ist, liegt die Vermutung nahe, dass PHBV-Ketten auch

untereinander vernetzt und /oder an Partikel gepropft worden sind. PHBV-Ketten werden an die Partikeloberfläche gepropft. Dadurch kommt es zu Radikalübertragungsreaktionen, wodurch auch vernetzte Segmente entstehen können. Ein bloßer Abbau zu kleinen Oligomerketten ist damit unterbunden.

In Tabelle 16 sind die Zahlen- und Gewichtsmittel der mittleren Molmassen sowie die Polydispersitäten der Fraktionen längerer Polymerketten von verschiedenen Proben gegenübergestellt. In der untersten Zeile sind die Anteile dieser Fraktionen in Mol% bezüglich der gesamten Polymerproben aufgelistet. Sie ergeben sich durch den Vergleich des Integrals der Fraktion bei höheren Molmassen mit der Summe der Integrale beider Fraktionen.

Probe:	PHBV	PHBV5Si*	PHBV10Si*	PHBV10Si(TEOVS)*
$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$1.28 \cdot 10^5$	$1.79 \cdot 10^5$	$1.20 \cdot 10^5$	$1.23 \cdot 10^5$
$M_w / \text{g mol}^{-1}$	$2.39 \cdot 10^5$	$3.31 \cdot 10^5$	$2.19 \cdot 10^5$	$2.34 \cdot 10^5$
D	1.86	1.85	1.83	1.90
x / Mol%	100	90	82	100

Tab.16: Zahlen- und Gewichtsmittel der Molmassen sowie Polydispersitäten der langkettigen Fraktion aus Abbildung 110 von gelöster PHBV-Matrix nach dem Mischungsprozess (5min; 50 U min⁻¹; 180 °C) sowie extrahiertem PHBV

(*Partikeldurchmesser 170 – 190 nm)

5.2.3.3 Kristallinität der Matrix in Verbundstoffen

Durch unmodifizierte Silikatpartikel wird die Kristallinität im Verbundstoff nicht beeinflusst. Wie in 5.2.2.3 beschrieben, wurde der Gewichtsanteil der Partikel bei dem Vergleich der spezifischen Schmelzenthalpien mit der des unvermischten PHBV berücksichtigt.

Etwas gesenkt wird die spezifische Schmelzenthalpie bei den Verbundstoffen mit APTEOS und TEOVS modifizierten Silikatpartikeln. Dies ist konform mit der Vorstellung, dass sich an die Partikel gepropfte PHBV-Ketten mit den PHBV-Ketten der Matrix verhaken, wodurch die Kristallisation gestört würde und der Kristallisationsgrad etwas sinkt. Es ist eine Erniedrigung der spezifischen Schmelzenthalpie um ca. 10% beobachtet worden.

5.2.3.4 Mechanische Untersuchungen

Abbildungen 108 und 109 stellen Zug-Dehnungs-Kurven dar. Für alle Füllstoffe gilt, dass sie die E-Moduln der Verbundstoffe stark erhöhen. Diese Verbundstoffe sind daher steifer als PHBV. Das mechanische Verhalten wird kaum von den Partikelgrößen in dem Bereich, in dem sie variiert worden sind, beeinflusst. Die etwas größeren Partikel verleihen dem Material geringfügig eine höhere Festigkeit (Abb.108). Das Verhalten im Fließbereich ändert sich jedoch nicht, und so resultieren kleinere Reißdehnungen als bei PHBV. Mit Aminogruppen modifizierte Partikel verleihen der Matrix zwar ebenso eine höhere Steifigkeit und Festigkeit. E-Modul und Reißspannung sind größer als im PHBV; jedoch ist dieser Verbundstoff wesentlich weniger duktil. Es bleibt die Frage offen, ob anstatt einer reaktiven Bindung der Matrixketten an die Partikel die Kristallinität erhöht worden ist. Im Vergleich dazu haben die unförmigen kantigen und großen Partikel Si(AP) die Matrix während des Mischungsprozess in Mitleidenschaft gezogen (Abb.103). Daher lässt sich der weniger rasante Anstieg des E-Moduls erklären. Auf der anderen Seite haben die AP-Domänen mit der Matrix reagiert, und es haben sich sphärische Bereiche physikalischer Netzwerke aus an AP-Domänen kovalent gebundenen PHBV und dem PHBV der Matrix gebildet (Abb.101a-b). Wie die vorzeitige Krümmung der Kurve erkennen lässt, tritt eine irreversible Dehnung daher schon recht früh ein (Hysterese). Zugleich lässt sich eine hohe Reißspannung erreichen, und es handelt sich bei diesen Proben um den festesten Verbundstoff. In der Duktilität unterscheidet er sich kaum von PHBV. Mit Oktylgruppen modifizierte Partikel verhaken sich besser mit der Matrix, ohne jedoch mit ihr chemisch zu reagieren; Steifigkeit und Duktilität bleiben im Vergleich zu Verbundstoffen mit unmodifizierten Silikatpartikeln unverändert, wobei eine Verbesserung der Festigkeit erreicht wird.

Mit Vinylgruppen modifizierte Partikel erhöhen den Modul ebenfalls, erhöhen die Festigkeit im Verbundstoff jedoch nicht. Das Material reagiert nicht widerstandsfähiger auf Krafteinwirkung (Abb.109). Wie bei den mit Aminogruppen modifizierten Partikeln ist der Zugmodul kleiner als bei Verbundstoffen mit unmodifizierten Silikatpartikeln. Das Material ist allerdings bis auf das Doppelte dehnbar. Die Duktilität nimmt mit steigendem Partikelgehalt wieder ab.

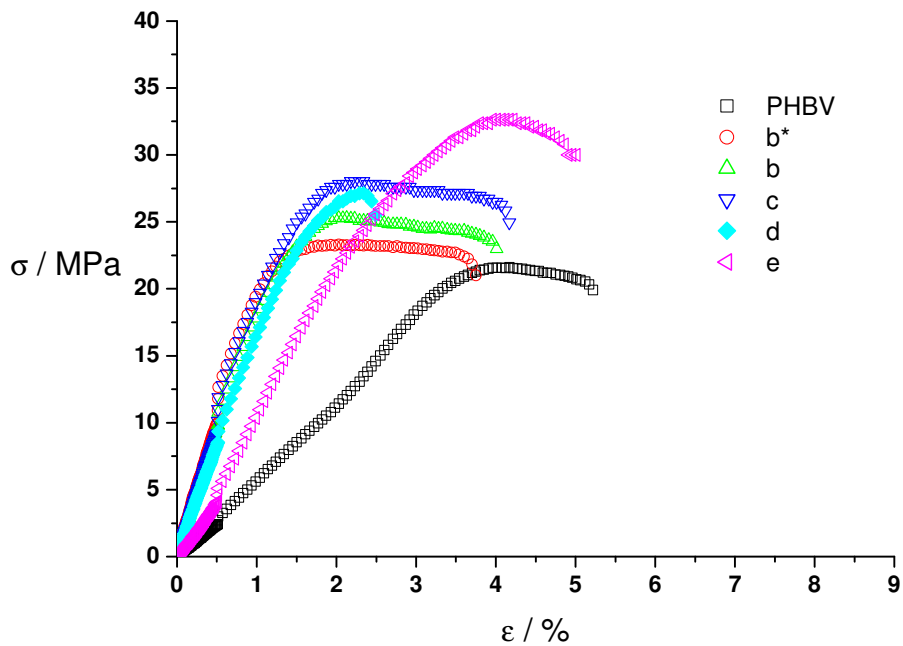


Abb.108: Zug-Dehnungs-Kurven von PHBV-Verbundstoffen mit Silikatpartikeln (Mischungskonditionen: 5 min; 50 U min⁻¹; 180 °C)

a) PHBV b*) PHBV10Si* b) PHBV10Si
 c) PHBV10Si(TEOOS) d) PHBV10Si(APTEOS)
 Partikelgröße: ca. 500 nm; Partikelgröße*: ca. 400 nm
 e) PHBV3Si(AP) Partikelgröße: 40 – 60 μ m

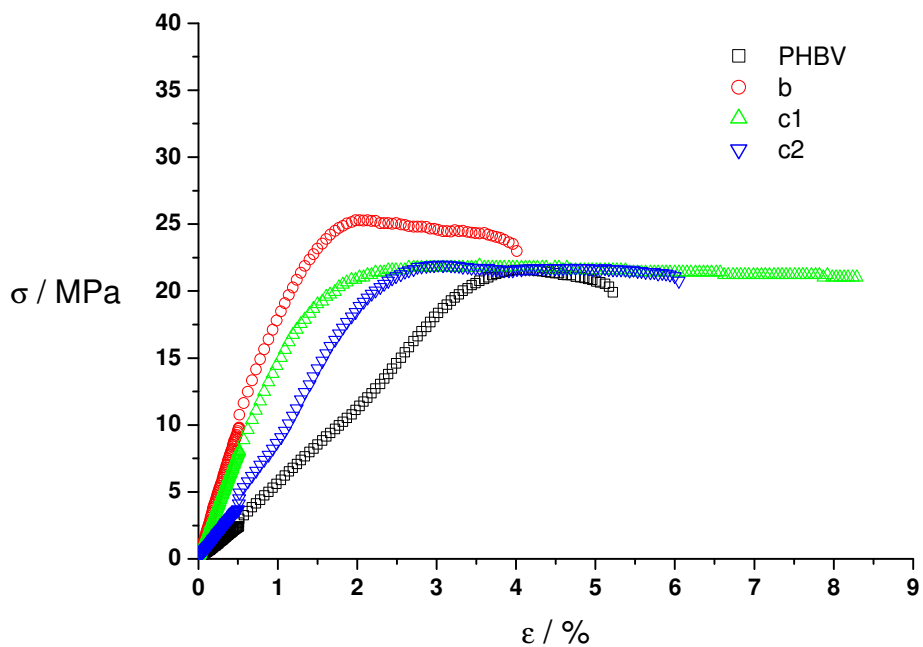


Abb.109: Zug-Dehnungs-Kurven von PHBV-Verbundstoffen mit Silikatpartikeln (Mischungskonditionen: 5 min; 50 U min⁻¹; 180 °C)

a) PHBV b) PHBV10Si
 c1) PHBV5Si(TEOVS) c2) PHBV10Si(TEOVS)

Bei der DMTA stellt sich heraus, dass die Anteile an elastischem Verhalten bei Zugabe der absolut unverformbaren Partikel abnehmen. Besonders stark ist dies bei PHBV-Verbundstoffen mit unmodifizierten Silikatpartikeln ausgeprägt (Abb.110). Im Vergleich dazu wird dieses Phänomen bei mit chemisch reaktiven Gruppen modifizierten Silikatpartikeln geschwächt, wohl, weil die Partikeloberflächen mit PHBV-Segmenten der Matrix gepfropft und diese mit der Matrix verhakt sind, wodurch die Steifigkeit erhöht und ein Fließverhalten bei geringen Biegungen, wie sie bei der DMTA angewandt worden sind, erschwert wird. Dies steht im Einklang mit den Zug-Dehnungsexperimenten.

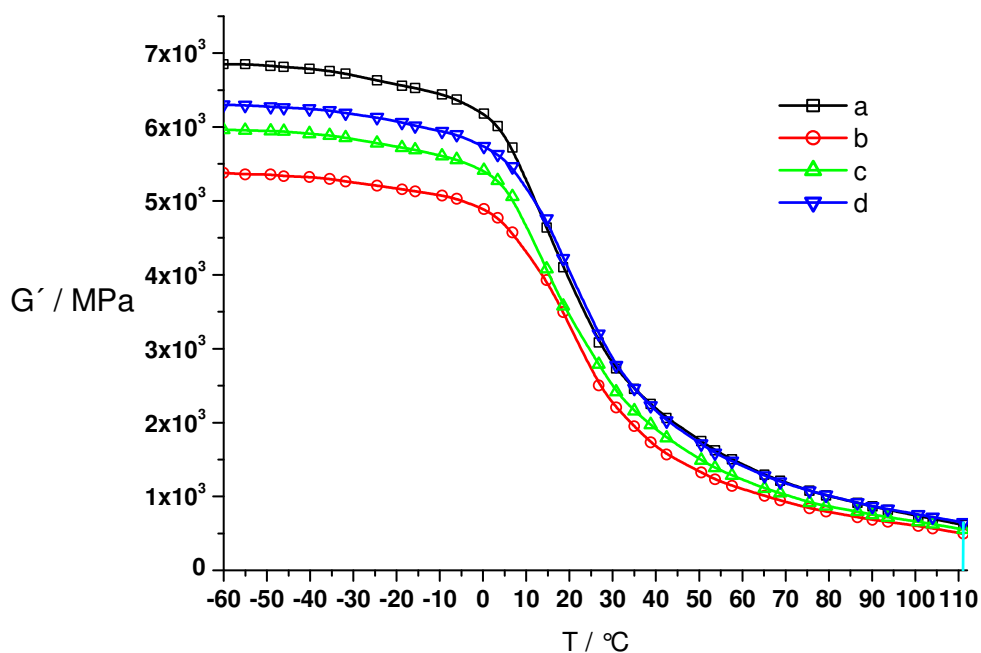


Abb.110: DMTA

Verlauf der Speichermoduln in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Biegefrequenz von 10 Hz

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| a) PHBV(5/50/180) | b) PHBV10Si(5/50/180) |
| c) PHBV10Si(TEOVS)(5/50/180) | d) PHBV10Si(APTEOS)(5/50/180) |

Bei den $\tan\delta$ -Kurven fallen die Unterschiede gering aus. Offensichtlich ist aber eine höhere Glasübergangstemperaturen in den Verbundstoffen (Abb.111). Mit sinkendem elastischen Verhaltensanteil steigt der viskose und an, und die $\tan\delta$ -Werte der Verbundstoffe mit modifizierten Silikatpartikeln sind etwas größer.

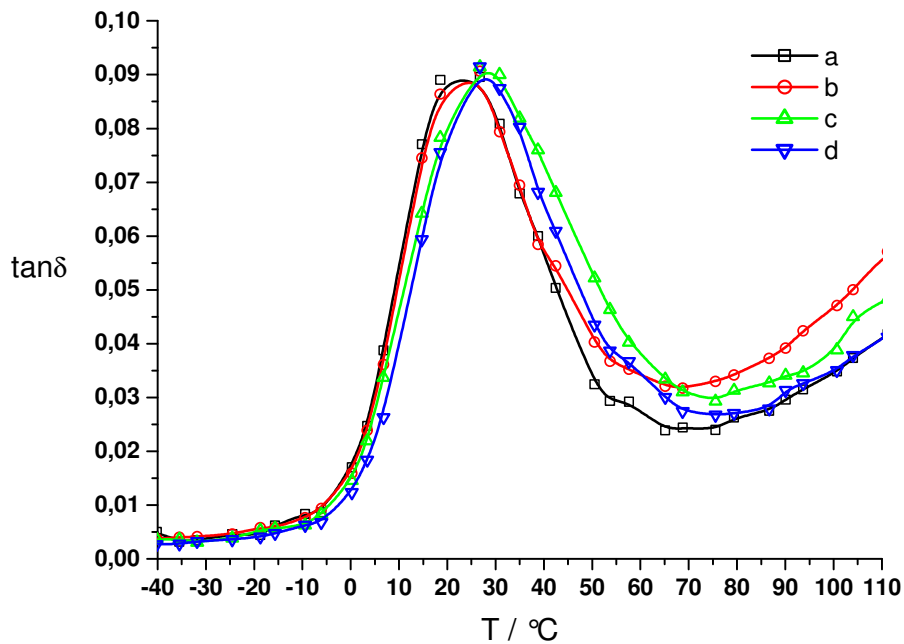


Abb.111: DMTA

Verlauf von $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Biegefrequenz von 10 Hz

- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| a) PHBV(5/50/180) | b) PHBV10Si(5/50/180) |
| c) PHBV10Si(TEOVS)(5/50/180) | d) PHBV10Si(APTEOVS)(5/50/180) |

Da die Silikatpartikel keinen Glasübergang aufweisen, und vor allem bei den modifizierten Partikel eine attraktive Wechselwirkung durch Adhäsion oder chemischer Bindung mit der Matrix besteht, wird das Fließverhalten nicht nur zurückgedrängt, sondern ein Fließen der amorphen Bereiche tritt zudem verspätet ein, was sich durch einen leichten Anstieg der Glasübergangstemperatur des PHBV bemerkbar macht. Dieses Phänomen wurde bereits in 5.2.2.4 diskutiert.

In Abbildung 112 sind Arrhenius-Geraden dargestellt. Durch die Maxima der $\tan\delta$ -Kurven und somit die von der Biegefrequenz abhängigen Glasübergangstemperaturen, die für jede Probe bei 1, 5, 10 und 30 HZ gemessen worden sind, lassen sich die Punkte der Graphen gemäß Gleichung 22 berechnen (s. 3.1.4.2, S.32). Referenztemperatur, T_0 , war die Glasübergangstemperatur bei 1 Hz. Daher nahm der Logarithmus des Verschiebungsfaktors, $\ln a_T$, für 1 Hz den Wert Null an und ist Bezugspunkt. Die Darstellung einer Geraden anhand mehrerer Punkte war nicht möglich, da das Messfenster von PHBV bei der DMTA hinsichtlich dynamischer und mechanischer Belastung stark begrenzt ist. Andererseits würden sich die Werte

von Messungen in kleineren Frequenzabschnitten zu sehr im Fehlerbereich bewegen. Die zur viskoelastischen Dissipation aufgebrauchten molaren Aktivierungsenergien, E_A , wurden aus den Steigungen der Geraden in Abbildung 99 und der Multiplikation mit der universellen Gaskonstante, R , erhalten (Tab.17).

Probe	$E_A / \text{J mol}^{-1}$
PHBV(5/50/180)	452
PHBV10Si(5/50/180)	230
PHBV10Si(TEOVS)(5/50/180)	591
PHBV10Si(TEOOS)(5/50/180)	304
PHBV10Si(APTEOS)(5/50/180)	397

Tab.17: Aktivierungsenergien zur viskoelastischen Dissipation aus den Steigungen der Arrhenius-Geraden in Abb.114

Für Kriechexperimente wurden eigens dafür hergestellte Proben verwendet. PHBV ist nach dem Mischungs- bzw. Knetprozess ein festes Material, bei dem keine Hysterese unter den angewandten Messbedingungen auftritt (Abb.112a). Beim wiederholten Biegezyklus biegt sich das Material bei gleicher Auslenkungskraft sogar etwas weniger stark. Dieses Phänomen tritt auf, wenn durch Streckung oder Biegung ein Fließen in der Probe initiiert wird, bei dem sich die Moleküle ausrichten und eine Nachkristallisation der amorphen Bereiche stattfindet. Dieser Effekt ist bei den Verbundstoffen stärker ausgeprägt. Ein wesentlich stärkeres Kriechen ist bei allen geprüften Verbundstoffen zu beobachten. Vor allem mit Vinylgruppen modifizierte Partikel weisen ein Kriechverhalten auf. Bei Betrachtung des zweiten Biegezyklus ist zu beobachten, dass bei solchen Proben auch die Hysterese am stärksten ausgeprägt ist. Alle Proben versteifen sich durch den ersten Biegezyklus, die eventuell durch eine Nachkristallisation hervorgerufen werden kann. Das verstärkte auftretende Kriechen ist allerdings kein Widerspruch zu den Ergebnissen hinsichtlich der Steifigkeit aus Abbildung 108 und 109. Bei einer Vergrößerung der ersten Sekunden bei Belastung der Proben wird deutlich, dass unvermisches PHBV sich am schnellsten dehnt (Abb.112b).

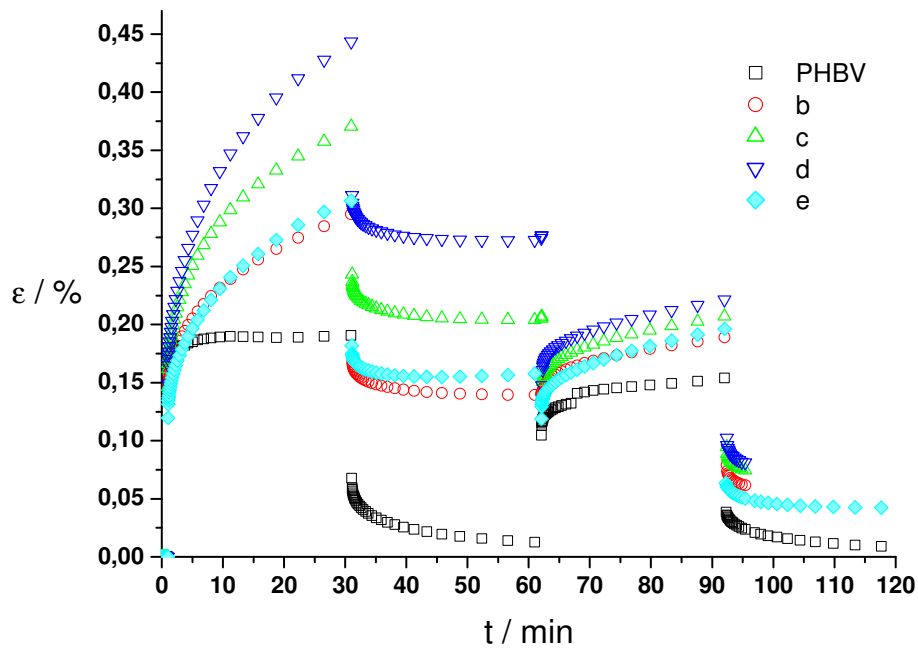


Abb.112a: Kriechexperimente von PHBV-Verbundstoffen mit Silikatpartikeln nach dem Mischungsprozess (5 min; 50 U min⁻¹; 180 °C)

a) PHBV b) PHBV10Si c) PHBV10Si(APTEOS)
d) PHBV10Si(TEOVS) e) PHBV10Si(TEOOS)(112)

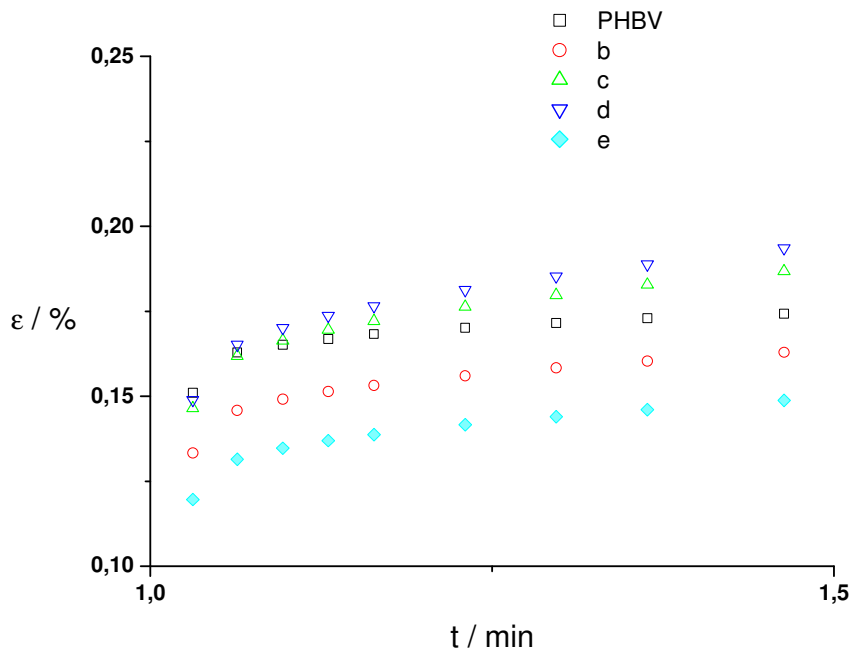


Abb.112b: Vergrößerung des Anfangsbereichs aus Abb.112a

a) PHBV b) PHBV10Si c) PHBV10Si(APTEOS)
d) PHBV10Si(TEOVS) e) PHBV10Si(TEOOS)(112)

Entsprechend der Zuggeschwindigkeit bei den Zug-Dehnungs-Untersuchungen entspricht dies einer geringeren Steifigkeit und steht im Einklang mit den zuvor diskutierten Ergebnissen. Da bei den Verbundstoffen mit Silikatpartikeln, die mit PHBV gepropft sind, Verhakungen von gepropften Ketten mit der Matrix zu Stande kamen, werden sich diese bei lang andauernder mechanischer Belastung entwirren, und Hysterese tritt ein. Damit ist bei langer Beanspruchung das Material dehnbarer, aber auch duktiler.

Abbildung 113 vergleicht die Wirkung von 10Gew% kleiner Silikatpartikel mit einem Durchmesser von ca. 170 nm und von großen mit einem Durchmesser von ca. 500 nm, die jeweils an ihrer Oberfläche mit Vinylgruppen modifiziert sind. Ein größerer Kriecheffekt macht sich bei Verbundstoffen mit den größeren Partikeln bemerkbar. Eine Verzögerung des Kriechens sowie ein größerer Zugmodul ist durch die abgeflachte Kriechkurve mit kleinerem Maximum für die Verbundstoffe mit kleineren Partikeln zu erkennen (Abb.113).

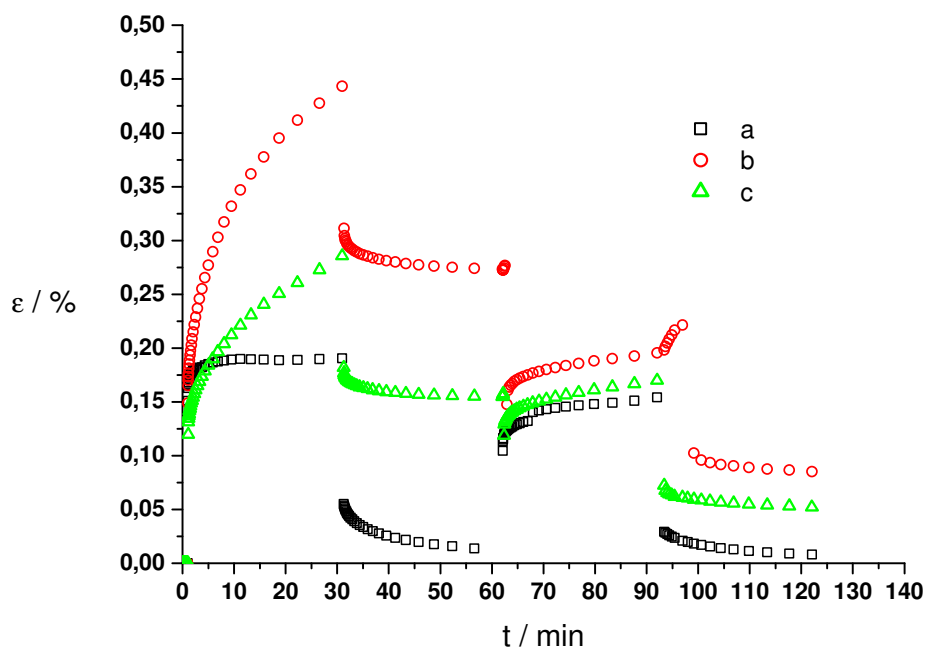


Abb.113: Kriechexperimente von PHBV-Verbundstoffen mit Silikatpartikeln, die mit Vinylgruppen modifiziert sind, nach dem Mischungsprozess (5 min; 50 U min⁻¹; 180 °C)

a) PHBV

b) PHBV10Si(TEOVS)

c) PHBV10Si(TEOVS)*

Partikeldurchmesser: 500 nm; Partikeldurchmesser*: 170 nm

Mikroeindringhärten der Verbundstoffe sind nach Martens gemessen worden (s. 4.3.3). In Tabelle 18 sind die Eindringhärten bei maximaler Eindringtiefe, HM , die dazu aufgebrauchten gesamten Verformungsenergien, W_{ges} , die plastischen sowie die gesamten elastischen Anteile der Verformungsenergien, W_{pl} bzw. W_{el} , die Eindringmoduln und das relative Kriechen nach dem Eindringen sowie nach der Krafterücknahme, K_{rel}^+ bzw. K_{rel}^- , gegenübergestellt. Beim relativen Kriechen wird der Wert der Eindringtiefe, der erreicht worden ist, sobald die Kraft konstant gehalten wird, mit dem Wert der Eindringtiefe verglichen, der nach 15 s Kraftkonstanz vorliegt.

Probe	$HM / N\ mm^{-2}$	W_{tot} / nJ	$W_{el} / \%$	$W_{pl} / \%$	E / GPa	K_{rel}^+	K_{rel}^-
PHBV(5/50/180)	124	6362	58	42	2,77	6,88	-30,1
PHBV10Si(5/50/180)	95	7342	49	52	2,36	1,79	-5,5
PHBV5Si(TEOVS)*(5/50/180)	97	7081	53	47	2,30	2,13	-5,9
PHBV10Si(TEOVS)*(5/50/180)	88	7056	58	43	2,03	1,50	-5,8
PHBV10Si(TEOVS)(5/50/180)	103	7035	55	45	2,35	1,57	-6,3

Tab.18: Ergebnisse der Eindringhärtemessungen nach Martens
(Erklärung der Größen und Probenamen s. Text bzw. Anhang C)

Partikel setzen die Härte der PHBV-Matrix allgemein herab. Demnach ist die niedrige Glasübergangstemperatur von Polymerpartikeln der Sorte „Copol“ bei weitem nicht das einzige Argument (s. 5.2.2.4). Vielmehr ist die Unterbrechung der Matrix durch „Löcher“, die von den Partikeln ausgefüllt werden, dafür verantwortlich. An diesen Stellen wird das physikalische Netzwerk ineinander verhakt PHBV-Ketten unterbrochen. Diese Vorstellung ist konform mit den Beobachtungen eines gesteigerten viskosen Verhaltens, wie sie aus der DMTA und den Kriechexperimenten hervorgehen (s. o.). Die harten Silikatpartikel und ihre Konzentration in der Matrix sind zu klein, als dass sie selber von der Härtemessung erfasst werden. Beim Eindringen des Intenders ist davon auszugehen, dass die Partikel von der Intenderspitze in die weiche Matrix abgedrängt werden. Da der mittlere Partikelabstand groß genug ist, treten bei dieser Abdrängung keine weiteren Wechselwirkungen auf. Mit Vinylgruppen modifizierte Partikel vergleichbarer Größe scheinen die Härte der Matrix etwas heraufzusetzen. Allerdings liegt der Härteunterschied bereits im Fehlerbereich der Messwerte solcher Proben nach der angewandten Methode nach Martens und ist mit Vorsicht zu diskutieren. Durch kleinere Partikel scheint das physikalische Netzwerk etwas effektiver unterbrochen

zu werden. Sicherlich wirken sich mehrere kleinere Defekte stärker aus als weniger aber größere Defekte bzw. „Löcher“.

Die elastischen und plastischen Verformungsanteile bleiben bei allen Proben mit Ausnahme von PHBV10Si(5/50/180) unverändert. Gemäß der geringeren Härten der Verbundstoffe sind auch die Eindringmoduln etwas kleiner (vergl. 5.2.2.4). Auffällig ist die geringe Abnahme des Kriechverhaltens bei Verbundstoffen im Gegensatz zum Kriechexperiment bei mechanischer Belastung der Proben durch Biegung. Dies ist auf die weniger vorhandenen amorphen Bereiche im PHBV zurückzuführen, die in deren Platz im Verbundstoff durch Partikel eingenommen wird. Effekte, wie Verhakungen zwischen an Partikeln gepropften PHBV-Ketten mit PHBV-Ketten der Matrix oder Adhäsion zwischen Partikeloberfläche und Matrix, spielen eine untergeordnete Rolle. Das Kriechverhalten bei Kompression oder beim Eindringen eines anderen Körpers ist daher nicht mit dem Kriechverhalten bei Dehnung durch Zug oder Biegung zu vergleichen.

5.2.3.5 Brüche von PHBV-Verbundstoffen nach mechanischer Belastung

Besondere Unterschiede in den Brüchen von Filmen, die zuvor den Zug-Dehnungsexperimenten bis zum Versagen des Prüfkörpers ausgesetzt waren, weisen PHBV-Verbundstoffe mit Si(TEOVS) im Vergleich zu anderen Silikatpartikeln als Füllstoffe auf (Abb.114a-b u. 115a-c).

Die Abbildungen 114a und 115a zeigen jeweils die Bruchkante von PHBV-Verbundstoffen. Die Abbildungen 114a-b repräsentieren Verbundstoffe mit verschiedenen Silikatpartikeln in Größe und Modifikation. Die Abbildungen 115a-c repräsentieren Verbundstoffe mit TEOVS modifizierten Silikatpartikeln. Die Bruchkante beider Spezies zeugt zunächst von einem Sprödbbruch (s. 3.1.5). Beim näheren Hinsehen zeigen sich bei Abbildung 114b weitere Risse, wohingegen in Abbildung 115b Pseudorisse zu erkennen sind (s. 3.1.5). Klassisch hierfür sind die Filamente, die sich um die Partikel herum bilden, ohne dass sich die Matrix in zwei Hälften teilt. Diese Beobachtung konnte auch mit bloßem Auge beim Biegen eines Probebarrens, wie er für die Messungen mit der DMTA präpariert worden ist, gemacht werden.

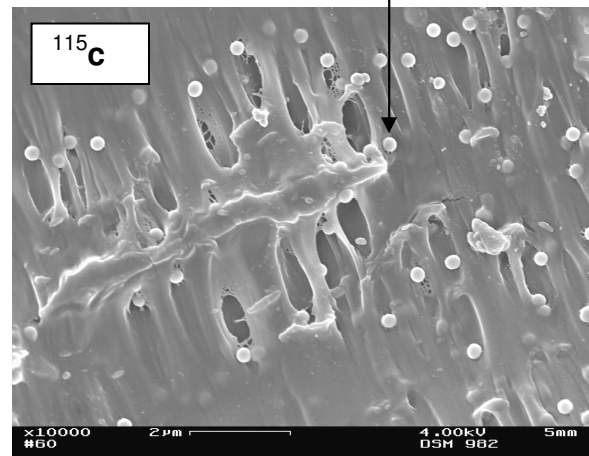
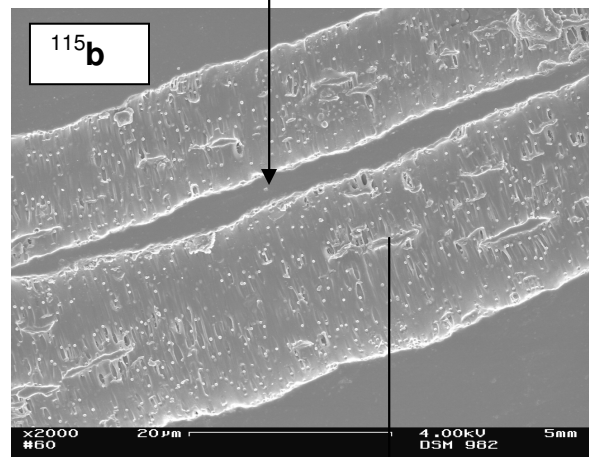
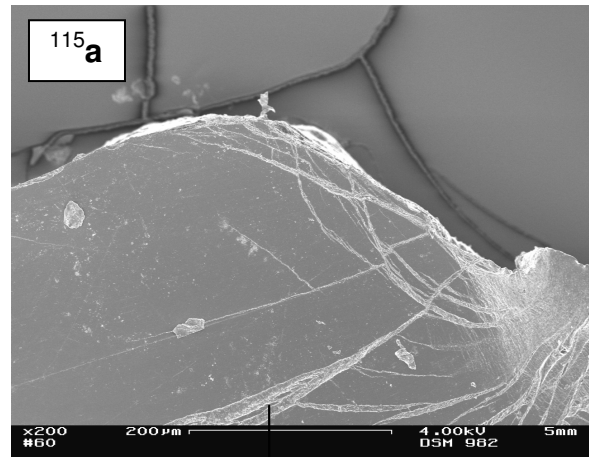
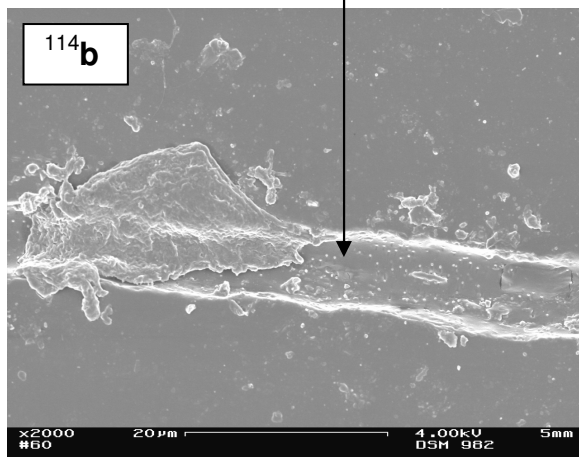
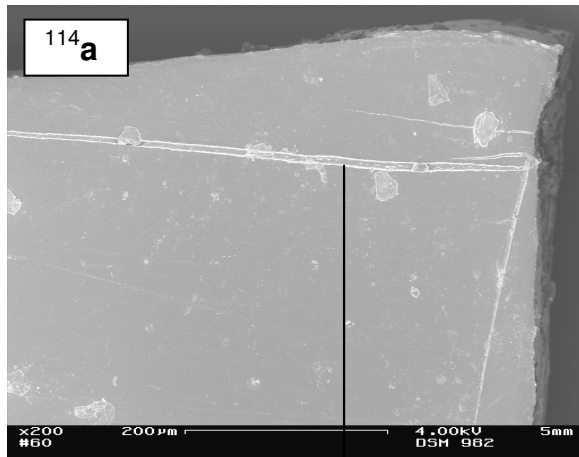


Abb.114: linke Spalte
Herkömmlich sprödbrechendes PHBV
(hier: Verbundstoff PHBV5Si(5/50/180))

Abb.115: rechte Spalte
PHBV-Verbundstoff mit Pseudorissen
wie bei HIPS
Probe: PHBV5Si(TEOVS)

5.3 Verarbeitung

5.3.1 Spinnprozesse

5.3.1.1 Vorversuche – Spinnen ohne kontrollierten Durchsatz

Das Spinnen ohne kontrollierten Umsatz durch das Aufwickeln eines Fadens, der durch eine Düse aus dem Plastifizierungsraum des Kneters tritt, lässt lediglich Aussagen darüber zu, ob Materialien überhaupt spinnbar sind, oder ob sie schon bei den relativ geringen mechanischen Belastungen dieses Prozesses versagen. Allerdings ist die Aussagekraft limitiert, da nicht unterschieden werden kann, ob das Material zu spröde oder zu fest ist, oder ob es sich um Phänomene wie Oszillation aufgrund einer ungünstigen DDR handelt, die durch Bedingungen, wie sie bei klassischen Spinnprozessen mit wesentlich feineren Düsen zu überwinden wären (s. 3.1.3). Ferner kann beurteilt werden, ob die Fäden ohne weitere Nachbehandlung nach dem Düsenaustritt aneinander kleben oder zur Weiterverarbeitung verwendet werden könnten. Im Allgemeinen ist diese Methode recht empirisch, da Durchsatz und Umgebungsbedingungen nach dem Passieren der Düse nicht kontrolliert werden können. Außerdem haben die verwendeten Düsen zu große Durchmesser, um die Resultate mit denen anderer Spinnprozesse zu vergleichen. Des Weiteren sind aus den genannten Gründen die Fadendurchmesser nicht zu kontrollieren, und Wechselwirkungen im Material sind dominant, was die Form des Fadens, der recht ungleichmäßig ist, stark beeinflusst.

Vorversuche wurden vorgenommen, wie sie in 4.2.4.1 beschrieben sind (Tab.19). Die *Spinnbarkeit*, *Sp*, also ob die Fäden überhaupt während des Prozesses aufzuwickeln sind, und die *Abwickelbarkeit*, *AW*, also ob die Fäden nicht aneinander kleben, wurden qualitativ untersucht. Die Kontrolle, ob die Fäden keine größeren Unregelmäßigkeiten aufweisen, geschah durch Stichproben unter einem Lichtmikroskop und ist mit in Tabelle 19 unter *konst. D* aufgelistet.

Wie Aufnahmen unter dem Lichtmikroskop zeigen, variieren die Durchmesser der Fäden je nach beigemischter Partikelart, da nach dieser Spinnprozedur kein kontrollierter Durchsatz möglich war (Abb.116). Viskosität der Schmelze und Wechselwirkungen zwischen Partikel und Matrix üben beim Aufwickeln nach dem Passieren der Düse einen zusätzlichen Einfluss auf die Dicke des Fadens aus.

Prozess	T / °C	ω / U min ⁻¹	t / min	d / mm	v / m s ⁻¹	Sp.	konst. D	AW
HTHD	176	50	7	0.5	15.0	+	(+) ²⁾	-
NTND	170 ¹⁾	50	7	1.0	11.3	+ ¹⁾	(+) ²⁾	(-) ²⁾

¹⁾ Bei harten oder reaktiven Partikeln musste die Temperatur vor Austritt des Fadens auf 176°C erhöht werden.

²⁾ überwiegend innerhalb einer Probe oder in den meisten Fällen der Proben

Tab.19: Verschiedene Mischungs- und Spinnkonditionen bei Vorversuchen des Spinnens von PHBV-Fäden in situ, inklusive qualitativer Beurteilung auf Spinnbarkeit (Sp), konstanten Durchmessers (konst. D) und Abwickelbarkeit (AW)

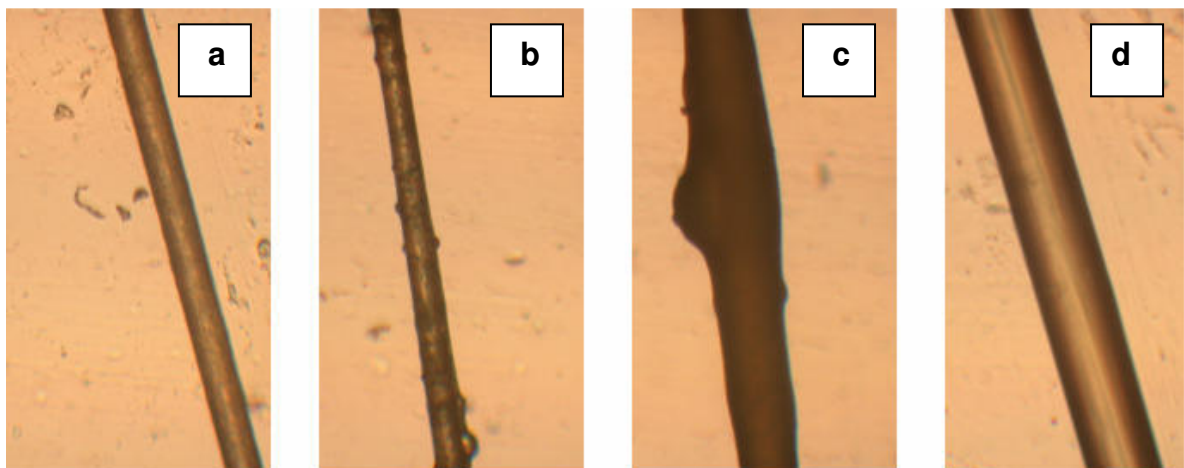


Abb.116: In-situ gesponnene NTND-Verbundstofffäden bei unkontrollierten Durchsätzen
a) PHBV b) PHBV10PSv c) PHBV10modPSv d) PHBV10Si(TEOVS)

Im Allgemeinen erhöhen Füllstoffe die Viskosität, weshalb eine Abnahme der Fadendicke im Vergleich zu PHBV zu erwarten ist, da weniger Material austreten sollte (Abb.116a, b). Besonders auffällig sind Verklumpungen in den Fäden, die mit HEMA modifizierte Partikel enthalten (Abb.116c). An solchen Stellen weisen die Fäden starke Verdickungen auf, sind an anderen Stellen aber ebenso dünn wie die Fäden aus PHBV. Verbundstofffäden, die mit Vinylgruppen modifizierte Silikatpartikel enthalten, weisen weitaus größere Durchmesser auf (Abb.116d). Dies ist durch ein physikalisches Netzwerk zu erklären, was durch eine Verwirrung freier PHBV-Ketten der Matrix mit den an den Silikatoberflächen haftenden PHBV-Ketten oder durch Radikalübertragungsreaktionen zum Teil verzweigtes bzw. vernetztes PHBV gebildet

wird. Indiz dafür ist die wesentlich höhere Viskosität von PHBV-Mischungen mit solchen Partikeln im Vergleich zu Mischungen mit den nicht modifizierten Silikatpartikeln und organischen Partikeln, die sich aus einem größeren Verlust- sowie Speichermodul zusammensetzt, wie Rheologiemessungen ergaben (s.o.). Dadurch macht sich nach dem Passieren der Düse ein stark ausgeprägter Memory-Effekt bemerkbar, da ein kontinuierlicher Durchsatz und damit eine DDR nicht kontrolliert wird, und der Faden weitet sich auf. Bei der Erstarrung des Materials, die sofort eintritt, verjüngt sich der Faden beim Aufwickeln kaum, zieht aber verstärkt weiteres Material nach. Die Durchmesser der Verbundstofffäden und die mittlere Abweichung der Durchmesser der entsprechenden Fäden sind in Abbildung 117 gegenübergestellt und miteinander verglichen.

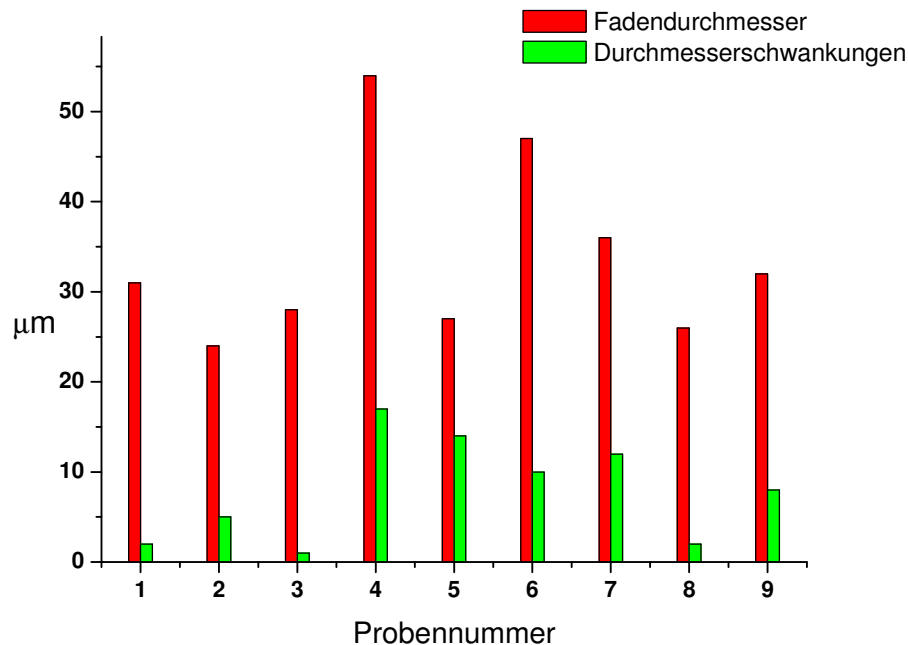


Abb.117: In situ gesponnene NTND-Verbundstofffäden bei unkontrollierten Durchsätzen
 1) PHBV 2) PHBV10PSv 3) PHBV10Copov 4) PHBV10Si(TEOVS)
 5) PHBV10Si 6) PHBV10modPSv 7) PHBV10PSv-PHEMA
 8) PHBV1IB 9) PHBV10IB

Alle Verbundstofffäden weisen einen kleineren Durchmesser als PHBV-Fäden auf, wenn die Oberflächen der Füllstoffe nicht modifiziert sind. Füllstoffe mit modifizierten Oberflächen bewirken einen größeren Fadendurchmesser, wie dies oben am Beispiel PHBV10Si(TEOVS) beschrieben worden ist. Gleiches gilt für die mit HEMA modifizierten Partikel, die allerdings in den Fäden große Durchmesserschwankungen

verursachen. Indigozusätze führen zu mehreren aber kleineren Spärulithen, was die Polymermischungen in ihrer Viskosität, wenn die Probe voll geschmolzen vorliegt, nicht beeinflusst. Wechselwirkungen sind vor allem bei geringen Zusätzen, wie 1Gew%, zu vernachlässigen. So bewegen sich auch die Fadendurchmesser dieser Mischungen im Größenbereich von PHBV-Fäden.

5.3.1.2 Schmelzspinnen mit der Kolbenspinnen

Kontrollierte Durchsätze sind an der Kolbenspinnanlage gewährleistet. Sie wird eingesetzt, wenn Materialien nur in geringen Mengen zur Verfügung stehen. Eine Nachbehandlung des Fadens nach Passieren der Düse, wie durch eine direkt anschließende Kaltverstreckung oberhalb der Glasatemperatur (on-line-Verstreckung) ist nicht möglich. Können die Fäden ohne Schaden zu nehmen wieder abgewickelt werden, ist eine nachträgliche Verstreckung (off-line-Verstreckung) möglich. Für eine nachträgliche Verstreckung muss der Faden daher, ohne ihn zu beschädigen oder zu strecken, leicht von der Bobine abzuwickeln sein.

In Tabelle 20 sind die beim Kolbenspinnen angewandten Durchsätze und Abwickelgeschwindigkeiten sowie die daraus errechneten DDR der verschiedenen Proben aufgelistet. Ferner sind die unter dem Lichtmikroskop beobachteten Fadendurchmesser den durch die DDR errechneten gegenübergestellt (s. 3.1.3).

Durch die harten Polymerpartikel werden die Klebrigkeit der Fäden und der Polymerabbau herabgesetzt (Abb.118-121). Andererseits kommt es leichter zum Fadenriss. Durch weiche Polymerpartikel wird die Klebrigkeit herabgesetzt, und die Tendenz zum Fadenriss ist mit der des reinen PHBV zu vergleichen. Allerdings ist auch eine Destabilisierung der Mischung durch einen größeren Abfall des Spinndrucks zu erkennen (Abb.118-121), was auf eine beschleunigte Zersetzung durch die Partikel unter ausbleibender Stabilisierung durch Bildung von Verhakungen an Partikeln haftender PHBV-Ketten mit den Polymerketten der Matrix hinweist. Im Gegensatz dazu erweisen sich mit Vinylgruppen modifizierte Silikatpartikel als sehr vorteilhaft. Die Verbundstoffe sind gut spinnbar; die Fäden kleben beim Aufwickeln nicht aneinander, und es kommt selten zum Fadenriss. Darüber hinaus konnte in einem Vorversuch die Aufwickelgeschwindigkeit bei konstantem Durchsatz bis zu 400 m min^{-1} erhöht werden. Vor allem bei der

niedrigsten Durchsatzrate und der niedrigsten Abwickelgeschwindigkeit trat gelegentlich Zugvibration auf, was typisch ist, wenn der elastische Anteil im Faden den viskosen weit überwiegt. Der Faden schwingt dann beim Abwickeln mit einer Eigenfrequenz, wodurch sich dünnere und dickere Bereiche bilden, die wieder verschwinden können und durch höhere Abwickelgeschwindigkeiten beseitigt werden können.

Probenname	$D / \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	$v / \text{m min}^{-1}$	DDR / 10^3g min^{-1} bzw. T / 10^2dtex	$d_{\text{soll}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{ist}} / \mu\text{m}$
PHBV(5/50/180)	0.08	25	3.84	64	60
	0.16	50	3.84	64	60
	0.47	150	3.76	64	58
	0.93	150	7.44	89	80
PHBV10PSv(5/50/180)	0.16	50	3.84	64	61
	0.47	150	3.76	64	60
	0.93	150	7.44	89	92
PHBV10Copov(5/50/180)	0.16	50	3.84	64	59
	0.47	150	3.76	64	60
	0.93	150	7.44	89	82
PHBV10Si(TEOVS)(5/50/180)	0.16	50	3.84	64	62
	0.47	150	3.76	64	63
	0.93	150	7.44	89	87

Tab.20: Kolbenspinnen von zuvor in 5min bei 50 U min^{-1} und 180°C gekneteten bzw. gemischten PHBV

Gewählte Durchsätze und Abrollgeschwindigkeiten inklusive errechneter DDR sowie Vergleich von beobachteten mit errechneten Fadendurchmessern

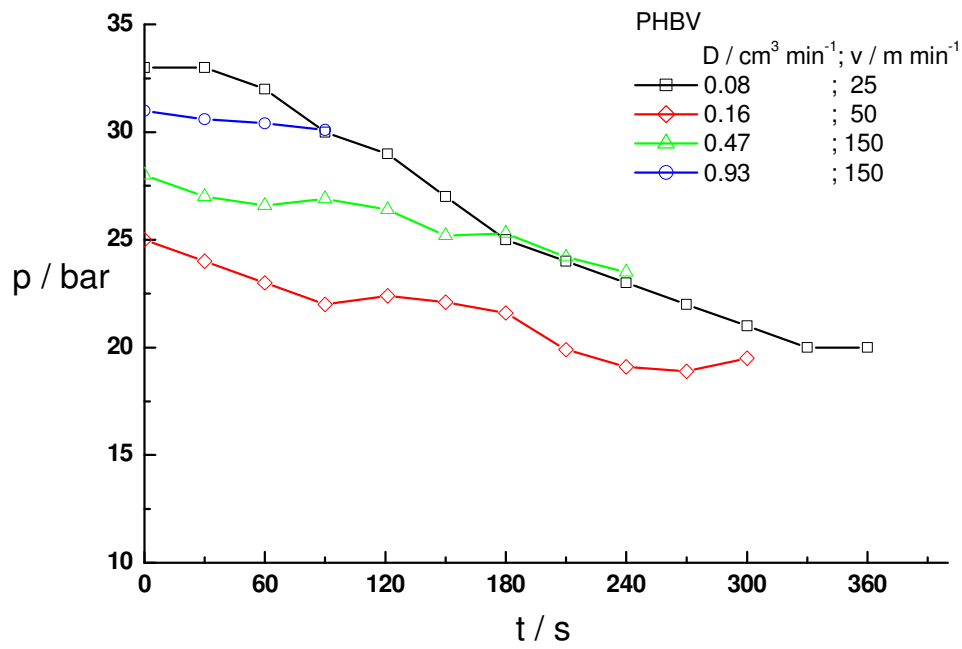


Abb.118: Druckabfall als Maß für die Viskositätsabnahme während des Kolbenspinnprozesses von PHBV(5/50/180)

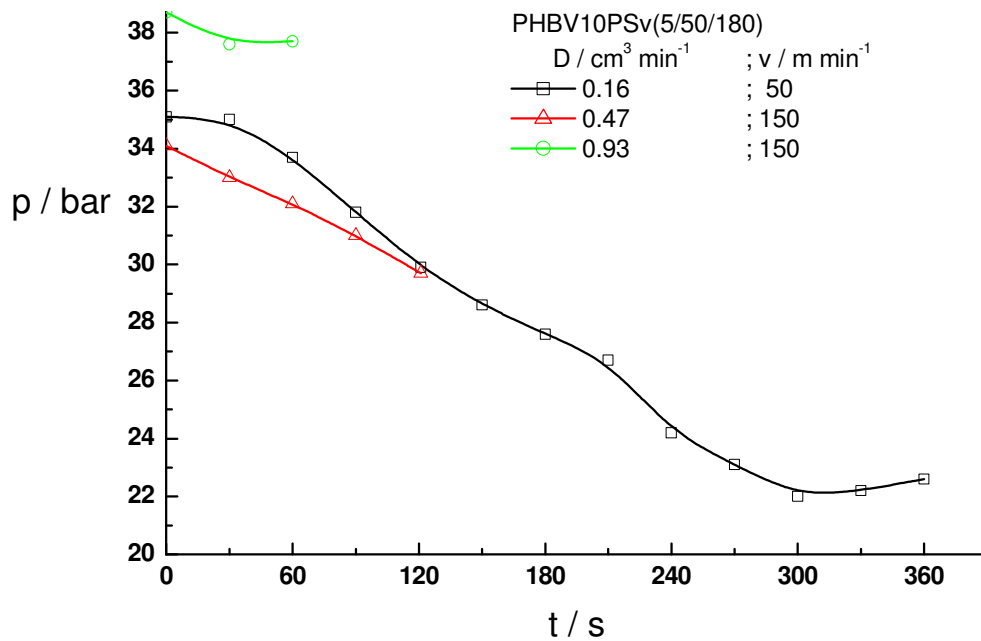


Abb.119: Druckabfall als Maß für die Viskositätsabnahme während des Kolbenspinnprozesses von PHBV10PSv(5/50/180)

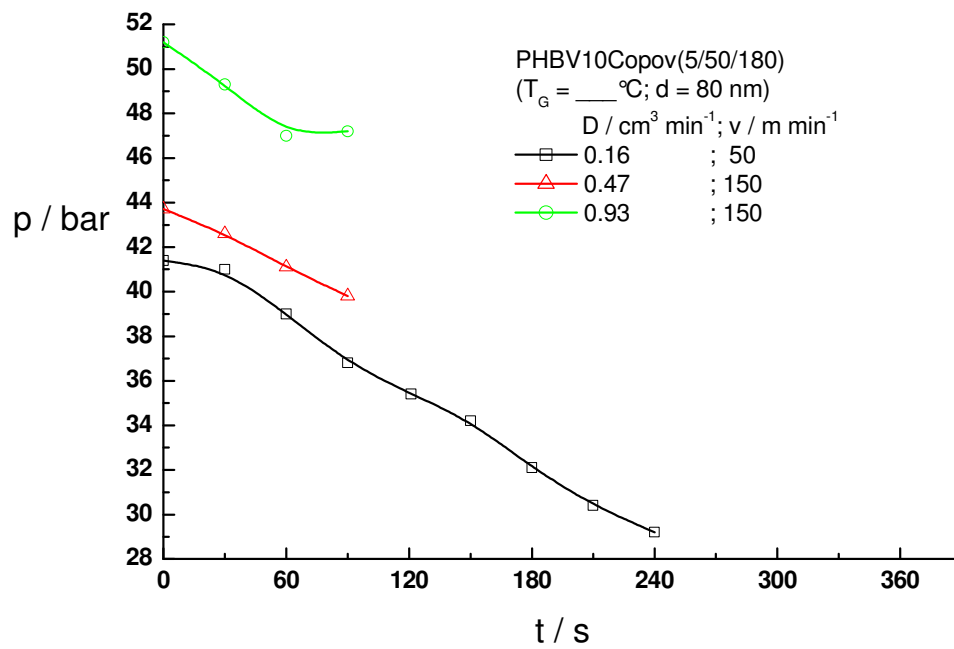


Abb.120: Druckabfall als Maß für die Viskositätsabnahme während des Kolbenspinnprozesses von PHBV10Copol(5/50/180)

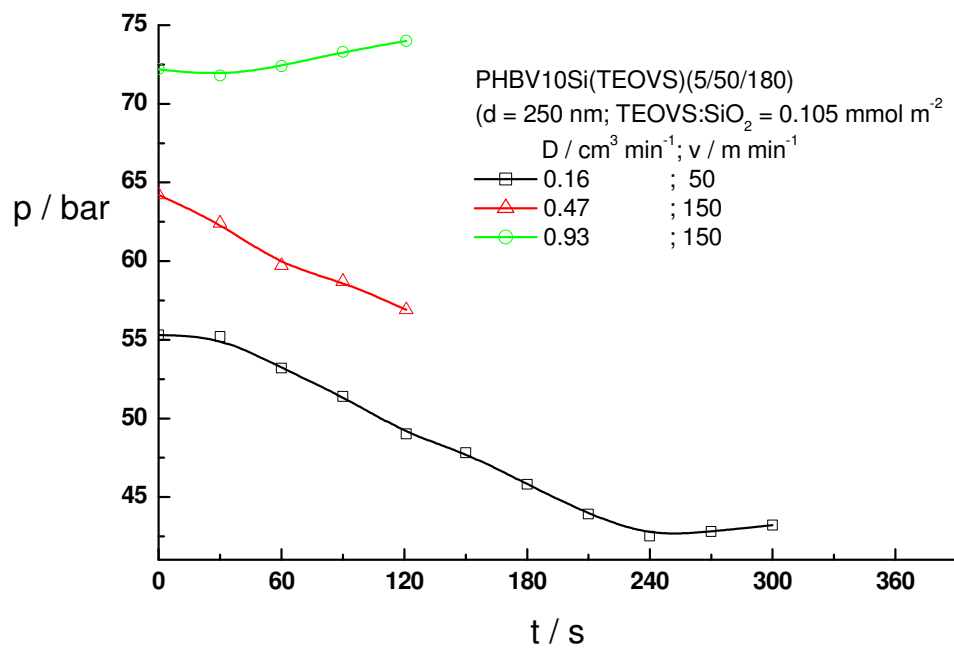


Abb.121: Druckabfall als Maß für die Viskositätsabnahme während des Kolbenspinnprozesses von PHBV10Si(TEOVS)(5/50/180)

Bei höheren Durchsätzen ist in der Regel ein erhöhter Spinndruck im Kolben erforderlich, was auch in den Abbildungen 118 bis 121 mit einer Ausnahme beobachtet wird. In Abbildung 118 ist der Spinndruck bei kleinstem Durchsatz größer als der Spinndruck beim größten Durchsatz. Wäre die Polymerschmelze ein Newtonsches Fluid mit einer Viskosität, die unabhängig von der Scherrate und damit vom Durchsatz ist, müsste die Reibungskraft und damit der Spinndruck mit zunehmendem Durchsatz kontinuierlich ansteigen. Polymerschmelzen sind allerdings strukturviskos, und bei höheren Scherraten bzw. Durchsätzen nimmt die Viskosität ab. Dieser Effekt ist der Anstieg eines Spinndrucks bei höheren Umsätzen gegenläufig. Das Verhalten der Viskosität in Abhängigkeit vom Durchsatz ist in Abbildung 122 dargestellt. Bei einer bestimmten Scherrate bzw. Durchsatz sind die Polymermoleküle in der Schmelze nicht mehr verhängt, und die Viskosität nimmt einen kleineren konstanten Wert an. Um für Abbildung 118 die Abfolge der Spinndruckkurven in Abhängigkeit der Durchsätze zu erklären, muss die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate bzw. dem Durchsatz so sein, wie es quantitativ in Abbildung 122 skizziert ist.

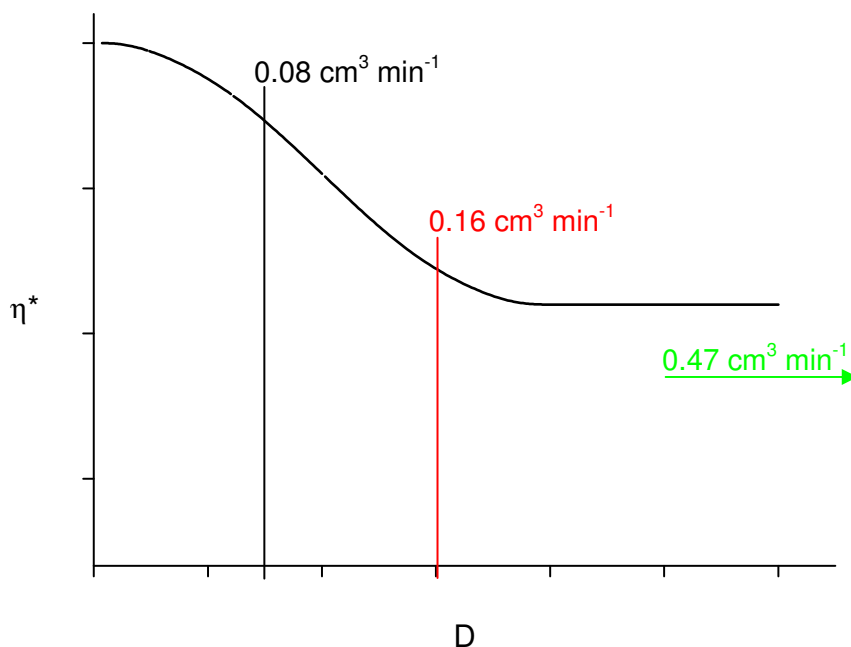


Abb.122: Skizziertes Viskositätsverhalten in Abhängigkeit des Durchsatzes beim Schmelzspinnen von PHBV mit der Kolbenspinnanlage zur Erklärung der Abfolge der Spinndruckkurven in Abbildung 118

Alle Fäden haben einen konstanten Durchmesser und eine glatte gleichmäßige Oberfläche. Die errechneten Werte weichen bis zu 10% von den gemessenen ab, da die Fäden durch eine Nachkristallisation nach dem Spinnprozess kontrahieren. Dieser Effekt ist bei mit TEOVS modifizierten Partikeln weniger ausgeprägt. Abbildung 123 zeigt einen PHBV-Verbundstofffaden mit 10Gew% vernetzter PS-Partikel. Im Vergleich zu den PHBV-Verbundstofffaden gleicher Zusammensetzung, der ohne kontrolliertem Durchsatz hergestellt worden ist, ist seine Oberfläche gleichmäßig und glatt (s. Abb116b, S.181).

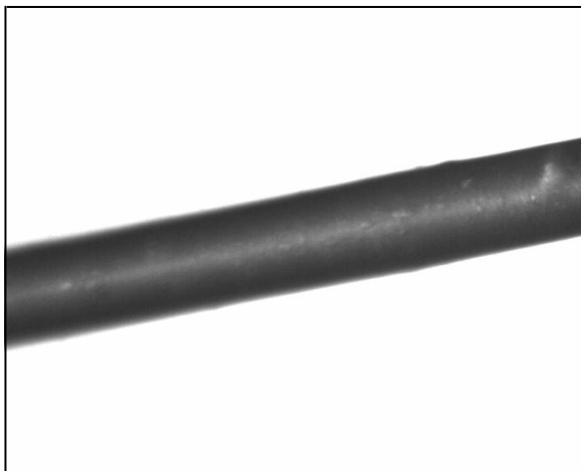


Abb.123:
Aufnahme unter dem Lichtmikroskop
(Maßstab 200:1)

Verbundstofffaden von
PHBV10PSv(5/50/180)
nach dem Kolbenspinnen mit
kontrollierten Durchsätzen

DDR = 7.44; $d_{\text{soll}} = 89 \mu\text{m}$; $d_{\text{ist}} = 82 \mu\text{m}$

5.3.1.3 Mechanische Untersuchungen der Spinnfäden

Mechanische Untersuchungen von Fäden werden üblicherweise an Fadenbüscheln aus mehreren Fäden auf einmal vorgenommen. Da die Fäden schwer abzuwickeln waren, wurden die im Vorversuch erhaltenen Fäden mit gleichförmiger Oberfläche mechanisch untersucht. Die den Messungen unterzogenen Fadenabschnitte konnten mühelos entnommen werden, und Verletzungen, die zu verfälschten Ergebnissen führen, sind weitgehend ausgeschlossen.

Abbildung 124 zeigt die Reißspannungen und Reißdehnungen einiger gesponnener PHBV-Verbundsfäden. Im Gegensatz zur Untersuchung der Verbundstofffilme wurden hier die nominellen Spannungen errechnet, da die Fäden aufgrund des nicht vorgegebenen Durchsatzes beim Spinnprozess unterschiedliche Durchmesser hatten. Zwar ist hier nicht die Verjüngung des Fadens im Fließbereich berücksichtigt; ein Vergleich der Proben untereinander lässt sich allerdings in diesem Falle besser mit der nominellen Spannung und damit unter Berücksichtigung der

unterschiedlichen Fadendurchmesser vornehmen. Die Reißdehnungen sind aus denselben Gründen nur qualitativ miteinander vergleichbar. Auffällig ist jedoch die extrem große Reißdehnung bei Verbundstoffen mit TEOVS modifizierten Silikatpartikeln (PHBV10Si(TEOVS)).

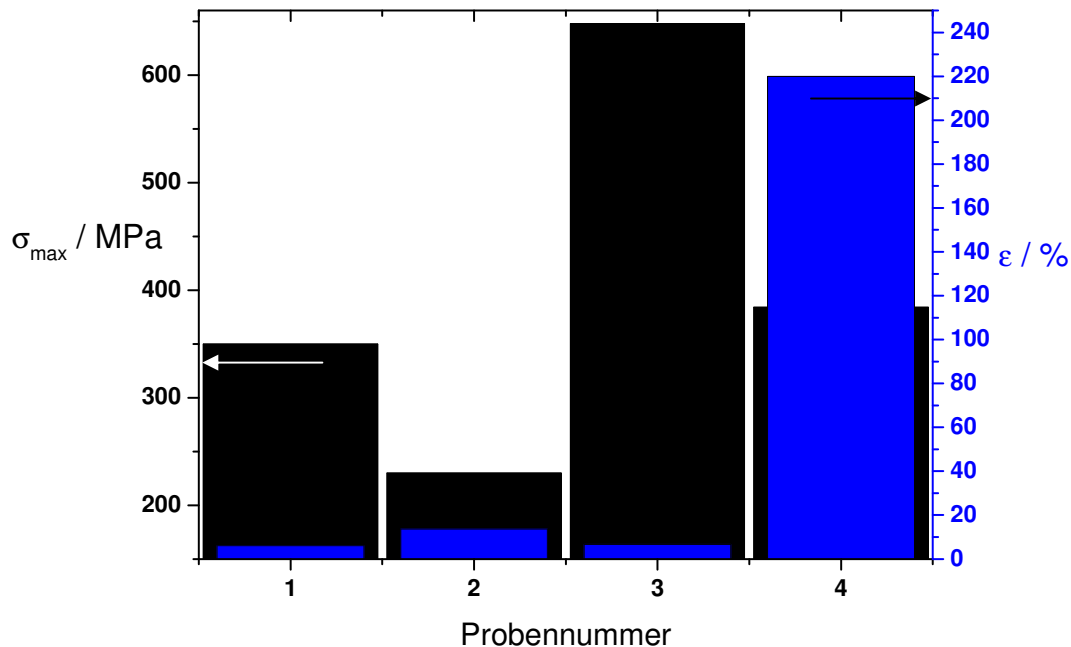


Abb.124: Maximale Reißspannungen der Verbundstofffäden aus den Vorversuchen ohne kontrollierten Durchsatz (Konditionen s. Tab.3 S.102)
 1) PHBV 2) PHBV10PSv
 3) PHBV10Copov 4) PHBV10Si(TEOVS)

5.3.1.4 Fasermikrostruktur und Kristallinität

Zur Untersuchung der Fasermikrostruktur wurden DSC- und Ultraschallmessungen vorgenommen, um über die Schmelzwärmen der Matrix Rückschlüsse auf die Kristallinität und durch den Schalltransport über die Orientierung der Makromolekülketten bzw. der Kristalliten in den gesponnenen Fäden zu gewinnen.

Die Schmelztemperaturen und die spezifischen Schmelzenthalpien wurden mittels der DSC gemessen und bestimmt. Zunächst wurden alle Proben mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ von 0 auf 200 °C aufgeheizt, dann auf gleichem Wege abgekühlt und schließlich bis 200 °C mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ aufgeheizt. In jedem Falle wurden nur geringe oder keine kinetisch verzögerten Kristallisationen beobachtet.

$$T_{m(\text{PHB-reicher Block})} = 173^{\circ}\text{C}$$

$$T_{m(\text{PHV-reicher Block})} = 159^{\circ}\text{C}$$

In Tabelle 21 sind die spezifischen Schmelzenthalpien beider Aufheizraten von unter gleichen Bedingungen hergestellten und verarbeiteten PHBV-Mischungen und Verbundstoffen, die reaktiven Mischungsprozessen unterlagen, denen des PHBV gegenübergestellt. Die Kristallinität der Matrix wird durch die Partikel wenig beeinflusst. Im Falle von Indigoblau jedoch wird die Kristallinität der PHB-reichen Blöcke entscheidend erhöht. Dieses Ergebnis ist überraschend, da nach gewöhnlichem Mischungsprozess bei den unversponnenen Proben bei der DSC solche gravierenden Unterschiede nicht beobachtet worden sind (s. 5.2.2 III). Mit DBP und mit Vinylgruppen modifizierten Silikatpartikeln nimmt die Kristallisationsgrad etwas ab. Dies ist dadurch zu erklären, dass DBP als Vernetzer wirkt, der die Matrix chemisch über die tertiären Kohlenstoffatome im PHBV vernetzt. Bei den Verbundstoffen entspricht die Abnahme der spezifischen Schmelzenthalpie dem Gewichtsanteil der Silikatpartikel.

Probe	$\Sigma\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$
PHBV	56.0
PHBV10Si(TEOVS)	49.4
PHBV1IB	66.2
PHBV1DBP	49.3

Tab.21: Spezifische Schmelzenthalpien von PHBV-Fäden nach dem Schmelzmischen und direkt angeschlossenen Spinnprozess mit unkontrolliertem Durchsatz (Mischungs- und Spinnkonditionen s. Tab.3, S.100)

Ultraschallmessungen wurden ausgewertet und die errechneten Schallgeschwindigkeiten, mit denen sich der Schall im Medium ausbreitet sind miteinander verglichen worden (Tab.22). Die nicht verstreckten semikristallinen Fäden, in denen weitestgehend Sphärolithe vorliegen, weisen kaum einen Unterschied hinsichtlich der Molekülorientierung auf. Eine leichte Abnahme ist bei der Zugabe von Füllstoffen zu erkennen. Zu einer Umorientierung der Kristalllamellen in

den Sphärolithen ist auszuschließen. Daher können die Partikel lediglich störend auf die Kristallisation gewirkt haben, wodurch die amorphen Bereiche, die den Schall prinzipiell schlechter transportieren, etwas zugenommen haben, was im Einklang mit der DSC steht. Von Indigofäden war eine solche Messung bedauerlicherweise nicht möglich, da keine genügend langen Fäden, ohne diese zu beschädigen, abgewickelt werden konnten.

US-Geschwindigkeiten $C / \text{km s}^{-1}$:

PHBV	2.41
PHBV10PSv	2.21
PHBV10Si(TEOVS)	2.04

Tab.22: Untersuchungsergebnisse zum Ultraschalltransport durch gesponnene PHBV-, PHBV-Mischungs- und PHBV-Verbundstofffäden nach dem Spinnen ohne kontrollierten Durchsatz (Mischungs- und Spinnkonditionen s. Tab.3, S.100)

5.3.2 Spincoating zur Herstellung von PHBV-Mikrofilmen

Zur Herstellung von Filmen mit Dicken im Mikrometerbereich wurde eine Lösung aus 1Gew% PHBV in Chloroform hergestellt. Diese wurde in einem Spincoatingprozess zu einem Film verarbeitet (s. 4.2.3). Nähere Untersuchungen wurden nicht angestellt. So war die Viskosität der Lösung unbekannt, und die Einflüsse von Rotationsgeschwindigkeit, Beschleunigung, Auftropfzeit, verschieden konzentrierter PHBV-Lösungen sowie verschiedener Substrate auf die Filmstruktur und Filmdicke wurden nicht untersucht. Zum Vorversuch diente ein Siliziumwaver als Substrat, der zuvor im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt worden ist.

Der Film bildete sich ohne Risse. Eine Ablösung des Films war selbst mit Wasser im Ultraschallbad oder durch Abschreckung mit flüssigem Stickstoff nicht möglich. Die Adhäsion zwischen der Siliziumoberfläche und dem PHBV ist offensichtlich zu stark. So konnte die Filmdicke mit Hilfe der *Plasmonenresonanzspektroskopie*, **SPR** (**S**urface **P**lasmon **R**esonance) nicht erfasst werden. Abbildung 125 zeigt eine REM-Aufnahme dieses Films auf seinem Substrat. Die mikroskopisch erfasste Filmdicke betrug $1.02 \mu\text{m}$. Eine gleichmäßige

Beschaffenheit der Filmoberfläche ist ersichtlich. Die Mikrostruktur, die im vergrößerten Ausschnitt der Abbildung 125 zu erkennen ist, ist vermutlich den Sphärolithen zuzuschreiben. Für die Bildung von Poren gibt es nach dieser Herstellung kaum Anlass. Außerdem sind die Größenbereiche zu klein, um über Poren diskutieren zu können. Ferner ist die Filmdicke ohnehin zu groß, als dass Mikroporen durch die gesamte Dicke des Films verlaufen würden. Um poröse Mikrofilme aus PHBV zu erhalten, könnten Polymermischungen mit verträglichen aber nicht mischbaren Polymeren wie PHEMA verwendet oder Silikatpartikel eingelagert werden, die in einem Folgeprozess mit Flusssäure weggeätzt würden. Solche Membranen könnten in Systemen feinste Teilchen herausfiltern und flüssiges Filtrat auch innerhalb der Membran in den durch die Silikatpartikeln zurückgelassenen Höhlen akkumulieren. So könnten auch Quellmechanismen durch die Fähigkeit zur Akkumulation in den Reservoirs der Matrix sensibilisiert werden, was von neuem Interesse dieses Materials für medizinische Anwendungen sein könnte. Dann sollte an solchen Membranen auch die Porosität nach der BET-Methode ermittelt werden.

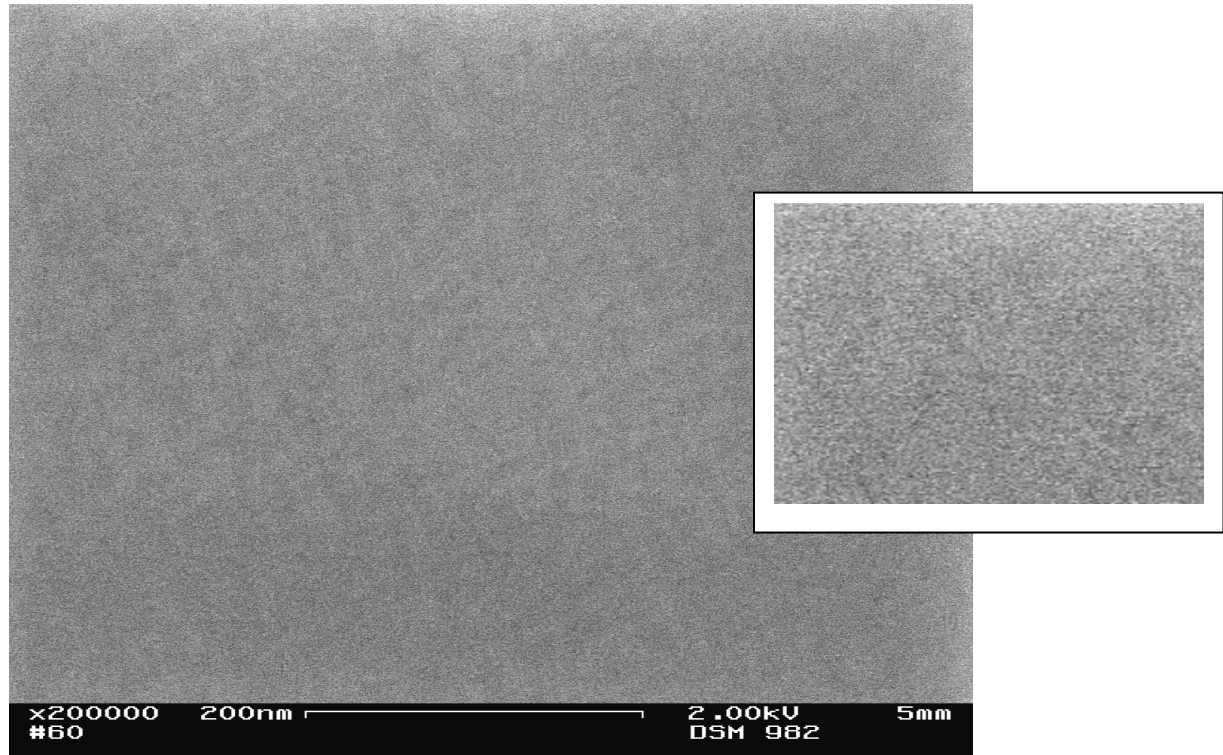


Abb.125: PHBV-Filme nach dem Spincoating unter dem REM bei 200 000- facher Vergrößerung mit einem auf das 2.4-fache vergrößerten Ausschnitt

6 Zusammenfassung

Poly(3-hydroxybuttersäure-co-3-hydroxyvaleriansäure), PHBV, ist ein Copolyester, der auf biologischem Weg durch Bakterien herstellbar und ein steifes sowie relativ festes Polymer ist. Seine Biokompatibilität und biologische Abbaubarkeit weckt das Interesse für diverse Anwendungen in Pharmazie und der Medizin. PHBV reagiert mit Abbau empfindlich auf zugleich thermische und mechanische Belastungen, was ein Problem für die Verarbeitung darstellt. Produkte aus PHBV aus einmal geschmolzenem und verarbeitetem Pulver sind hochkristallin. Daher ist das Material spröde. Ferner wirkt sich die hohe Kristallinität sowie eine große Änderung der Dichte beim Abkühlen der Schmelze nachteilig auf die Spinnbarkeit des Materials aus. Nach dem Passieren der Spinn Düse ziehen sich die Spinnfäden zusammen, was die Gefahr eines Fadenrisses beim Spinnen erhöht. Aufgrund der relativ hohen Kristallinität des Materials und einer verzögerten Kristallisationskinetik bei gesponnenen Polymerfäden kommt es zur Nachkristallisation in einem erheblichen Ausmaß, die Fäden verkleben nach dem Aufwickeln auf den Galetten und reißen beim Abwickeln. Zur Behebung der Nachteile werden Verarbeitungsbedingungen vor allem bei Schmelzspinnprozessen mit der Kolbenspinnanlage und bei Mischungsprozessen optimiert. Die Polymermischungen und –verbundstoffe enthalten kugelförmige Mikropartikel verschiedener Morphologie, die zuvor synthetisiert und charakterisiert werden.

PHBV erweist sich bei einer ausschließlich thermischen Belastung selbst an Luft bis zu 210°C als stabil. Rheologische Messungen ergeben, dass sich ein Zusammenwirken von mechanischer Belastung durch Scherkräfte und thermischer Belastung sehr empfindlich auf das Abbauverhalten von PHBV auswirkt. Als optimal stellten sich eine Rührrate von 50 U min⁻¹ und eine Verarbeitungstemperatur von 180°C heraus. Niedrigere Temperaturen erhöhen die Viskosität des Materials dermaßen, dass zunehmend mechanische Zersetzung eintritt. Die Viskosität wird durch vernetzte und dadurch in ihrer Form fixierte Partikel erhöht. Das PHBV zersetzt sich beim Mischungsprozess hauptsächlich wegen der hohen Scherkräfte, die vor allem an den Partikeloberflächen wirken.

Beim Kolbenspinnprozess sind die Durchmesser aller Verbundstofffäden gut kontrollierbar. Ihre Werte liegen um bis zu 10% unterhalb der errechneten, was auf eine nachträgliche Kristallisation und auf eine lineare Ungenauigkeit der eingestellten Abwickelgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Verbundstofffäden mit Vinylgruppen modifizierten Partikeln zeigen dieses Phänomen kaum und lassen sich zudem am besten verspinnen. Besonders sind weit höhere Abrollgeschwindigkeiten bis zum Riss des Fadens möglich. Allerdings kleben nach drei Tagen alle mit Partikeln oder Additiven gesponnenen Fäden so stark aneinander, dass eine nähere mechanische und morphologische Untersuchung der durch die Kolbenspinnanlage gesponnenen Fäden nicht möglich ist.

Aus PHBV-Lösungen in Chloroform können durch Spincoating gleichmäßige und glatte Filme im Mikrometerbereich bezüglich ihrer Dicken hergestellt werden.

Beim Einsatz aller Sorten an Silikatpartikeln oder vernetzten Polymerpartikeln erhöht sich der Elastizitätsmodul, und das Material wird steifer. Oft geht dies auch mit einer Erhöhung der Reißfestigkeit einher. Die Kristallinität der Matrix und die Zähigkeit bleiben jedoch meist unverändert. Die bei der DMTA durch Biegung zur viskoelastischen Dissipation aufgebrauchten molaren Aktivierungsenergien fallen sehr niedrig aus. Die Härte wird durch Partikelzusätze von bis zu 10 Gew% reduziert. Die Energieanteile an elastischer und plastischer Verformung bleiben jedoch unverändert. Das Kriechverhalten beim Eindringen eines anderen Körpers wird drastisch durch den Zusatz von Partikeln reduziert, wohingegen bei Belastung auf Expansion wie durch Biegung verstärktes Kriechen bis hin zu höheren Dehnungen erfolgt. Durch eine leichte kinetische Behinderung zum Fließen der amorphen Bereiche im PHBV erhöht sich die Glasübergangstemperatur bei frequenzieller Belastung in Mischungen und Verbundstoffen.

Als die am besten geeigneten Partikel erweisen sich mit Vinylgruppen modifizierte und biokompatible Silikatpartikel. Die Vinylgruppen reagieren bei den Mischungsprozessen durch Radikalübertragung mit den PHBV-Ketten der Matrix. Eine Segmentierung durch Zersetzung ist daher etwas schwächer ausgeprägt, und gespaltene PHBV-Ketten werden an die Partikeloberflächen gepfropft. Solche Verbundstoffe sind nur teilweise in Chloroform löslich und bildeten ansonsten ein physikalisches, in Chloroform quellbares Netzwerk. Mechanisch erweisen sich Partikel mit Durchmessern von ca. 170 nm vorteilhafter als Partikel mit

Durchmessern von ca. 500 nm. Allgemein kommt es zu einer Erhöhung der Steifigkeit und der Zähigkeit, nicht aber der Festigkeit. Vor allem geht dies aus Untersuchungen an Spinnfäden hervor. Bei den Spinnprozessen von PHBV mit solchen Partikeln waren in Testversuchen die höchsten Abwicklungsverhältnisse ohne Fadenriss erreichbar. Bei einem Durchsatz von $0.93 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ist sogar dilatantes Verhalten der Polymerschmelze zu beobachten. Die Spinnbarkeit solcher PHBV-Verbundstofffäden wird so erheblich verbessert.

Die Silikatpartikel werden nach der Stöber-Methode synthetisiert und in anschließenden Reaktionen mit Alkyl-, Amino- und Vinylgruppen modifiziert. Die Modifizierung verläuft mit ca. 60% Ausbeute, erweist sich aber als schwieriger als bei in der Literatur berichteten porösen, unförmigen und uneinheitlichen Silikatpartikeln. Ferner wird versucht, Polymerschalen aus Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) und Polyvinylformamid, welches zu Polyvinylamin verseifbar ist, durch eine Grafting Copolymerisation auf die mit Vinylgruppen modifizierten Partikel zu pflanzen. Es können Massenanteile von bis zu 10% auf die Kerne gepfropft werden. Die erhaltenen Schalen sind sehr dünn und werden sich kaum bei der Modifizierung von PHBV auswirken. XPS-Messungen bestätigten das überwiegende Vorhandensein von Ethoxygruppen der bei der Modifikation verwendeten Triethoxysilane, die sich weitgehend nur einfach an die Silikatpartikel binden.

In einem weiteren Versuch wird PHBV an die mit Vinylgruppen modifizierten Silikatpartikel durch eine Grafting-Onto-Reaktion in Lösung mit AIBN gepfropft. Durch diese Methode beträgt der gepfropfte PHBV-Anteil ca. 10Gew% PHBV.

Bei der Verstärkung von PHBV durch Polymerpartikel, erweist sich bei extremeren Mischungsbedingungen wie höheren Scherraten mit 2-Hydroxyethylmethacrylat, HEMA, modifizierte und Divinylbenzol, DVB, vernetzte Partikel als hilfreich. Es kann eine Anbindung an die Matrix erzielt werden, ohne deren Steifigkeit zu erhöhen, was mit einem erhöhten Abbau der Matrix einhergeht. Die Duktilität und somit die Reißspannung steigt auf das Doppelte im Vergleich zu PHBV an. Bei den oben erwähnten milderer Mischungsbedingungen ist ein reaktives Mischen gering ausgeprägt, dass trotz eines weitgehend unterdrückten Abbaus der Matrix keine nennenswerte Verstärkung erzielt wird.

Neben mit HEMA modifizierte Partikel werden auch mit Acrylsäure, Acrylamid, Allylglycidylether, Methacrylglycidylether, N-Isopropylacrylamid und 4-

Hydroxybutylmethacrylat, HBMA, modifizierte Partikel mittels einer halbkontinuierlichen Methode synthetisiert, bei der das zu modifizierende und hydrophilere Monomer nach einer einem Umsatz der Präemulsion von 85% zugegeben wird. Alternativ werden solche Partikel größeren Durchmessers in einem einstufigen Prozess durch eine emulgatorfreie Emulsionspolymerisation synthetisiert. Letzteres Verfahren erweist sich als handlicher und besser reproduzierbar.

Die Synthese der Partikel nach der emulgatorfreien Methode ist bei größeren Mengen an HEMA aufgrund einer zunehmend nachträglich und verstärkt eintretenden Koagulation durch PHEMA-reiche Primärpartikel eingeschränkt. Aus solchen Gründen ist diese Methode bei der Verwendung von Monomeren mit besonders polaren oder zum Teil ionischen Gruppen wie Acrylsäure besonders problematisch. Mit zunehmender sterischen Beanspruchung und abnehmender Hydrophilie verschwindet die Himbeerstruktur der Partikel zusehends und es sind größere Mengen der modifizierenden Monomere einsetzbar. Dies ist besonders gut bei HEMA und HBMA zu beobachten. Die Abnahme der verzögerten Koagulation der Primärpartikel spiegelt sich auch in den Größenverteilungen wieder, die bei mit HBMA modifizierten Partikeln bei gleichem Monomeranteil kleiner ist. Mit Emulgator synthetisierte Dispersionen haben eine größere Stabilität. Offensichtlich befindet sich auch nach Zugabe von weiteren Monomeren der überwiegende Teil des Emulgators an der Partikeloberfläche. Bei Partikeln ohne Emulgator erweisen sich jedoch HBMA-modifizierte Dispersionen als wesentlich stabiler.

Die Partikelgrößen der durch Emulsionspolymerisation hergestellten modifizierten und nicht modifizierten Partikel werden durch die eingesetzte Emulgatormenge an Natriumdodecylsulfat, NaDS, reguliert. Höhere Rührgeschwindigkeiten als 300 U min^{-1} beeinflussen die Partikelgestalt nicht, führen aber zu geringeren Umsätzen. Ein System aus NaDS als Emulgator und Natriumperoxodisulfat als Initiator wird vor allem an vernetzten und unvernetzten Partikeln aus Styrol und Butylacrylat sowie Styrol und Butylmethacrylat untersucht. Dabei sind Polydispersitäten, Partikelgrößen und Kinetik sowie Glasübergangstemperaturen von Interesse. Haben die gebildeten Polyacrylatpartikel die kleinsten Durchmesser, so sind kleinste Partikelgrößenverteilungen bei Copolymerpartikeln mit einem Molverhältnis beider Komponenten von 1:1 am kleinsten. Bei zunehmender Vernetzermenge werden die Partikel kleiner. Die Applikation von Partikel, deren Glasübergangstemperatur wesentlich niedriger als die

Verarbeitungstemperatur ist, erweist sich nach der Gefriertrocknung als unhandlich. Es bilden sich Filme von aneinander haftenden Partikeln, die sich bei den anschließenden Mischungsprozessen kaum in der Matrix verteilen ließen.

Zur Vernetzung wird als Initiator wirkendes Additiv Dibenzoylperoxid zusammen mit Vinylgruppen modifizierten Partikeln eingesetzt. Bei diesem hochreaktiven Mischen ist zu Beginn eine Vernetzung der Matrix klar ersichtlich. Des Weiteren wird das Netzwerk während des Mischprozesses rasch zerstört. Das Material ist dann bröslig und nicht weiter zu verarbeiten.

Bei dem Nukleierungsmittel Indigo-Blau als Additiv ist ein Anstieg der Viskosität während des Mischprozesses zu erkennen, wenn die Mischungstemperatur nur 2°C über der Schmelztemperatur von PHB liegt. Indigo wirkt als Nukleierungsmittel durch die Induktion zur Bildung mehrerer und kleinerer Sphärithe, ohne dabei den Kristallisationsgrad zu erhöhen. In gesponnenen Fäden allerdings war eine Erhöhung der Kristallinität zu beobachten.

Ferner wird versucht, Kern-Schale-Polymerpartikel aus einem mit HEMA modifizierten PS-Kern zu synthetisieren. In Wasser wird mit einem katalytischem Initiatorsystem aus Cerammoniumnitrat und Salpetersäure eine Polymerisation an den zu den Hydroxygruppen im HEMA in α -Position stehenden Kohlenstoffatomen initiiert. Schalen aus Epoxidmonomeren wie Allylglycidylether und Methacrylglycidylester sollen aufgepfropft werden. Diese Reaktionen sind schwerer und schlechter durchführbar, als mit Acrylamiden. Am besten eignen sich mit HEMA modifizierte unvernetzte PS-Partikel. Der Versuch zur Bildung eines semiinterpenetrierenden Netzwerks durch die Quellung solcher unvernetzter Partikel mit einer Mischung aus Styrol und Vernetzer und anschließende Polymerisation schlägt fehl, da die modifizierenden PHEMA-Domänen bedeckt und inaktiviert werden. Als Alternative bietet sich die Bildung vernetzter Schalen an. Die vernetzten Schalen stellten sich allerdings für die bei Mischungsprozessen herrschenden Scherkräfte als zu dünn und instabil heraus. Ein reaktives Mischen durch eine radikalische Reaktion der Epoxidgruppen mit der Matrix findet statt; die zerstörten, weichen Partikelschalen behalten nach dem Mischprozess nahezu ihre Form und es ist eine sehr gute Adhäsion zwischen Partikelschale und Matrix zu erkennen.

7 Aussicht

Mit Vinylgruppen modifizierte Partikel sind biokompatibel und weisen bisher die besten modifizierenden Eigenschaften hinsichtlich Duktilität und Steifigkeit auf, wenngleich sie bei langer mechanischer Belastung starkes Kriechen aufweisen. Sie sind durch die Stöber-Methode recht einfach reproduzierbar zu synthetisieren. Auf solche Partikel könnten PHEMA- oder PVFam-Schalen aufgepfropft werden, wenn porösere Partikel verwendet würden, was sich bei den durch die Stöber-Methode synthetisierten kompakten Partikeln mit glatter Oberfläche als problematisch erweist. Die porösen Partikel müssten möglichst monodispers sein und eine kugelförmige Gestalt aufweisen. Partikel mit PVFam-Schalen ließen sich darüber hinaus zu PVAm-Schale verseifen. PHEMA ist ebenfalls ein biokompatibles Material und könnte als Alternative zu den mit HEMA modifizierten und DVB vernetzten PS-Partikeln eingesetzt werden. Ferner wären mit PHBV gepfropfte Silikatpartikel von Interesse, die als Verstärker in PHBV verwendet werden könnten. Durch ein anschließendes Wegätzen der Kerne ließen sich je nach Dispersionsmittel auch hohle PHBV-Partikel herstellen, die für Wirkstofftransportsysteme in der Medizin von Bedeutung wären.

Für die Verwendung in Spinnprozessen scheint die Applikation von Partikeln nicht hilfreich, um die Spinnbarkeit und vor allem die Abwickelbarkeit der Fäden zu verbessern. Auf diesem Gebiet können bessere Ergebnisse durch Variation der DDR und durch die Kaltverstreckung erzielt werden.

Um poröse Mikrofilme aus PHBV zu erhalten, könnten Polymermischungen mit verträglichen aber nicht mischbaren Polymeren wie PHEMA verwendet oder Silikatpartikel eingelagert werden, die in einem Folgeprozess mit Flusssäure weggeätzt würden. Solche Membranen könnten in Systemen feinste Teilchen herausfiltern und flüssiges Filtrat auch innerhalb der Membran in den durch die Silikatpartikeln zurückgelassenen Höhlen akkumulieren. So könnten auch Quellmechanismen durch die Fähigkeit zur Akkumulation in den Reservoirs der Matrix sensibilisiert werden, was von neuem Interesse dieses Materials für medizinische Anwendungen sein könnte.

Anhang

A Verzeichnis der verwendeten Messinstrumente

Im Folgenden sind die verwendeten Instrumente für Synthesen, Verarbeitung und Analyse bezüglich ihres Einsatzgebiets nach dem Schema

Einsatzgebiet(e)
Name des Instruments (Hersteller)
Beschreibung ...

in alphabetischer Reihernfolge aufgeführt.

Atomare Zusammensetzung der Partikel
EA 3000 (Euro Vector)
Elementanalysator

Chemische Bindungsverhältnisse an Partikeloberflächen
Eska 5700 (Physical Electronics)
XPS

Chemische Gruppen an Partikeloberflächen
FT-IR RS1000 (Umicam)
IR-Spektroskopie

Elastizitätsmodul / Reißfestigkeit / Sprödigkeit von PHBV-Filmen
Z 2,5 (Zwicki)
Zug-Dehnungsmessungen

Elastizitätsmodul / Reißfestigkeit / Sprödigkeit von PHBV-Fäden
XQ-1 Filament Tensile Tester (LiPu Institute of Application Science and Technology Shanghai)
Zug-Dehnungsmessungen

Glasübergangstemperaturen / mechanisches Verhalten bei dynamischer Belastung / Kriechverhalten und Hysterese
DMA 2980 (TA Instruments)
DMTA

Glasübergangstemperaturen / Schmelztemperaturen / spezifische
Schmelzenthalpien und relative Kristallisationsgrade
DSC 2920 (TA Instruments)
DSC

Hydrophilie der Oberflächen von PHBV-Mischungen und PHBV-Verbundstoffen
DAS 10 (Krüss)
Tropfenformanalysator

Massenanteile / Morphologie
TG50 (Mettler)
TGA
Mikrofilm
P6 700 (Speedline Technologies)
Spincoater

Mikroschnitt
Rotationsmikroton 21 55 (Leica)

Mischen / Kneten
Micro-Compounder (DACA Instruments)
Mikromischer, 5 cm³ Fassungsvermögen, zwei gleichlaufende Schneckenwellen

Molekulargewichte und Polydispersität
- 20 µl (Rheodyne)
 Injektionsventil
- 880 PU (Jasco)
 Pumpe
- 2410 (Waters)
 RI-Detektor, 1 ml min⁻¹ Flussrate
- (Styragel)
 Säulen
 1. Säule: d = 60 mm; l = 300 mm; 10⁶ Å Porengröße
 2. Säule: d = 60 mm; l = 300 mm; 10⁵ Å Porengröße
 3. Säule: d = 60 mm; l = 300 mm; 10⁴ Å Porengröße

Molekülorientierung im verarbeiteten PHBV
SOM-III Sonic Velocity Tester (Material College of Donghua University, Shanghai)
Ultraschallanalysator

Oberflächenspannung
Processor Tensiometer K12 (Krüss)
Tensiometer

Partikeldurchmesser / Filmdicke / Morphologie
DSM 982 Gemini (Zeiss Oberkochen)
REM

Partikeldurchmesser und Größenverteilung
Photall DLS-700 (Otsuka Electronics)
DLS

Partikeldurchmesser und Größenverteilung
Zetasizer 3000 (Malvern)
Photokorrelationspektrometer

Pressen von Filmen
Labopress P200T (Vogt)
Laborpresse

Sedimentation zu Reinigung
Universal (Hettich)
Zentrifuge

Spherulitstruktur
Axioplan2 (Zeiss Jena)
Polarisationsmikroskop mit 1.25- bis 50-facher Vergrößerung im Durchlichtverfahren

Spritzgießen
Micro-Injector (DACA Instruments)
Schmelzinjektor

Stabilität von Dispersionen
Lumifuge 114 (L.U.M. GmbH)
Analytische Lumineszenzentrifuge

Umsatzbestimmung
- 6890 (Agilent Technologies)
Gaschromatograph
- 5973 (Agilent Technologies)
Massenspektrometer

Viskosität von Polymerschmelzen
Model Rheoscope 1 (Thermo Haake)
Schmelzrheometer mit Kegel-Platte oder Platte-Platte-Anordnung

B Abkürzungsverzeichnis

AA	Acrylsäure
AAM	Acrylsäureamid
ABIBA	2,2'-Azobis-(isobuttersäureamidin) Dihydrochlorid
AcacCoA	Acetacetyl-Coenzym A
Ac-SCoA	Acetylcoenzym A
ADP	Adipindiphosphat
AE	Allylether
AGE	Allylglycidylether
AIBN	Azobis-(isobutyronitril)
APTEOS	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATRP	Atomtransferradikalpolymerisation
BA	Butylacrylat
BET	Brunauer/Emmett/Teller-Methode
BMA	Butylmethacrylat
CA	Celluloseacetat
CAN	Cerammoniumnitrat
CDES	(2-(4-Chlormethylphenyl)ethyl)dimethylethoxysilan
CoASH	Coenzym A
DBP	Dibenzoylperoxid
DCP	Dicumylperoxid
DDR	Draw-Down-Ratio
DDS	Drug Delivery System
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMTA	Differentialthermoanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVB	Divinylbenzol
EA	Elementaranalyse
EDMA	Ethylendimethacrylat
FFF	Feld-Fluss-Fraktionierung
FT-IR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
GCRS	Partikel aus glasartigem Kern und elastomerer Schale
GPC	Gelpermeationschromatographie
HB	3-Hydroxybuttersäure
HBMA	4-Hydroxybutylmethacrylat
HDPE	Niederdruckpolyethylen
HDPP	Niederdruckpolypropylen
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HIPS	schlagzäh modifiziertes Polystyrol
HTHD	Spinnfäden durch hohe Temperatur und großer DDR
HV	3-Hydroxyvaleriansäure
IPF	Leibniz Institut für Polymerforschung
IPN	Interpenetrierendes Netzwerk

IR	Infrarotspektroskopie
ISE	Eindringgrößeneffekt/Indentation Size Effect
LCST	Untere Kritische Entmischungstemperatur
MEP	Methacryloxyethylenphosphat
MGE	Methacrylglycidylether
MLP	Partikel aus mehreren Schichten
NaDS	Natriumdodecylsulfat
NaPDS	Natriumperoxodisulfat
NaPSS	Polynatriumstyrolsulfonat
NBR	Poly(acetonitril-co-butadien)
NIPAm	N-Isopropylacrylamid
NRP	Naturkautschuk
	Spinnfäden durch niedrige Temperatur und kleiner
NTND	DDR
OPM	Optische Polarisationsmikroskopie
P(EG)MA	Poly(ethylenglycol)methacrylat
PA	Polyamid
PAA	Polyacrylsäure
PB	Polybutadien
PCL	Polycaprolacton
PE	Polyethylen
PEA	Polyethylenacrylat
PET	Polyethylenterephthalat
PHB	Poly(3-hydroxybuttersäure)
	Poly(3-hydroxybuttersäure)-co-3-
PHBV	hydroxyvaleriansäure)
HEMA	Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)
PHV	Poly(3-hydroxyvaleriansäure)
PI	Polyisopren
PLLA	Poly(L-laktosesäure)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PPVK	Polyphenylvinylketon
PS	Polystyrol
PSAN	Poly(styrol-co-acrylnitril),
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
PVPh	Polyvinylphenol
RCGS	Partikel aus elastomeren Kern und glasartiger Schale
REM	Rasterelektronenmikroskop
RP	Rubber-Particles
SAPT	Spannungsaktivierter Phasenübergang
SMA	Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid)
SPR	Plasmonenresonanzspektroskopie
TBP	p-tert.-Butylphenol
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOOS	Triethoxyoktylsilan
TEOS	Tetraethoxysilan

TEOVS	Triethoxyvinylsilan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UCST	Obere Kritische Entmischungstemperatur
VFA	Vinylformamid
WLF	William-Landel-Ferry-Gleichung
XPS	Röntgenphotonenspektroskopie

C Verzeichnis der Probennamen

Für die häufiger verwendeten und diskutierten Partikel sowie Polymermischungen und Verbundstoffe wurden Abkürzungen als Probennamen verwendet, die nicht der chemischen Nomenklatur entsprechen und im Folgenden aufgelistet sind.

C.1 Polymerpartikel

PSv	mit 6 Mol% DVB vernetzte PS-Partikel
modPSv	PSv-Partikel, deren Oberflächen mit 10 Mol% PHEMA modifiziert sind
modPS	unvernetzte mit 10 Mol% PHEMA modifizierte PS-Partikel
Copov	mit 6 Mol% DVB vernetzte Copolymerpartikel aus Styrol und BA im Molverhältnis 2:3
PSv-PHEMA	Partikel mit PSv-Kern und PHEMA-Schale im Molverhältnis 1:1
modPS-PAGEv	Partikel mit modPS-Kern und einer Schale aus PAGE, die mit 10 Mol% AE vernetzt ist

C.2 Silikatpartikel

Si	Silikatpartikel im Größenbereich von 500 nm Durchmesser
Si*	Si im Größenbereich von 170 nm Durchmesser
Si(TEOVS)	Si mit TEOVS modifiziert (ca. 500 nm)
Si(TEOVS)*	Si(TEOVS) (ca. 170 nm)
Si(APTEOS)	Si mit APTEOS modifiziert (ca. 500 nm)
Si(APTEOS)*	Si(APTEOS) (ca. 170 nm)
Si(TEOOS)	Si mit TEOOS modifiziert (ca. 500 nm)
Si(TEOOS)*	Si(TEOOS) (ca. 170 nm)

Si(AP)	käuflich erworbene unförmige Silikatpartikel (40 – 60 μm) Mit Aminopropylgruppen (1.4 mmol g^{-1})
--------	---

C.3 PHBV-Mischungen und PHBV-Verbundstoffe

PHBV(i/j/k)	<i>i</i> min bei <i>j</i> U min^{-1} und <i>k</i> °C geknetetes PHBV
PHBV(5/50/180)	Beispiel für PHBV nach den am häufigsten gewählten Mischungskonditionen: 5 min / 50 U min^{-1} / 180°C
PHBVxPartikel	PHBV-Mischungen und PHBV-Verbundstoffe mit x Gew% Partikeln (Bezeichnung der Partikel s. C.1 und C.2)
PHBV1DBP	PHBV-Mischung mit 1 Gew% DBP
PHBV1IB	PHBV-Mischung mit 1 Gew% Indigo-Blau

D Literaturverzeichnis

Verwendete Zeitschriften und Journale:

AJChE Journal	Asian Journal of Chemical Engineering
Anal. Chem.	Analen der Chemie
Angew. Makromol. Chem.	Angewandte Makromolekulare Chemie
Appl. Environ. Microbiol.	Applied Environmental Microbiology
Appl. Microbiol. Biotech.	Applied Microbiology
Arch. Microbiol.	Archives of Microbiology
Arch. Oral. Biol.	Archives of Oral Biology
ASTM STP	American Society for Testing and Materials, Scanning Tunneling Microscopes
Aust. J. Chem.	Austrian Journal of Chemistry
Biochemistry	
Biomacromolecules	
Biomaterials	
Biotech. Bioeng.	Biotechnology and Bioengineering
Bull. Am. Phys. Soc.	Bulletin of American Physical Society
Bull. Mater. Sci.	Bulletin of Material Science
Bull. Soc. Chim. Biol.	Bulletin de la Societe de chimie biologique
Chem. Rev.	Chemical Rev
Chirurg	
Colloid Interface Sci.	Colloid and Interface Science
Colloid Polym. Sci.	Colloid and Polymer Science
Colloid Surf. A: Physiochem. Eng. Asp.	Colloid and Surfmer, A: Physiochemical and Engineering Aspects
Earthquake Engng. Struct. Dyn.	Earthquake Engineering and Structural Dynamics
Eur. J. Biochem.	European Journal of Biochemistry
Eur. Surg. Res.	European Surgery Research
Evol. Dev	Evolution Developments
Härterei-Tech. Mitt.	Härterei -Technologische Mitteilungen
Ind. Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry Research
J. Am. Chem. Soc.	Journal of American Chemical Society
J. Appl. Polym. Sci.	Journal of Applied Polymer Science
J. Biomed. Mater. Res.	Journal of Biomedicine and Material Research
J. Chem. Phys.	Journal of Chemical Physics
J. Chem. Soc. Faraday Trans.	Journal of Chemical Society, Faraday Transactions
J. Coll. Interface Sci.	Journal of Colloid and Interface Science
J. Control. Release	Journal of Controlled Release
J. Gen. Microbiol.	Journal of Genes and Microbiology
J. Mater. Res.	Journal of Material Research
J. Mater. Sci.	Journal of Matereal Science
J. Mater. Sci. Lett.	Journnal of Material Science, Letters
J. Mater. Sci: Mater. in Medicine	Journnal of Material Science, Materials in Medicine
J. Mech. Phys. Solids	Journal of the Mechanics and Physics of Solids
J. Polym. Chem. Ed.	Journal of Polymer Chemical Education
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.	Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry
J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.	Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Physics
J. Reine Angew. Math.	Journal der Reinen Angewandten Mathematik
Journal of Rheology	
Kunststoffe	
Langmuir	
Lasers Surg. Med.	Lasers Surgery in Medicine
Macromol. Chem.	Macromolecular Chemistry
Macromol. Chem. Phys.	Macromolecular and Chemical Physicxs

Macromol. Rapid Commun.	Macromolecular Rapid Communications
Macromol. Symp.	Macromolecular Symposium
Macromolecules	
Mat. Res.	Material Research
Mater. Res. Soc. Symp. Proc.	Material Research, Society Symposium of Processing
Nature	
Phys. Stat. Sol.	Physica Status Solidi
Phys. Technol.	Physics & Technology
Physical Review E: Rapid Comm.	Physical Review E: Rapid Communications
Plastics Rubber & Composites	
Polym. Adv. Tech.	Polymers of Advanced Technology
Polym. Comp.	Polymer Composites
Polym. Degrad. Stab.	Polymer Degradation and Stability
Polym. Eng. Sci.	Polymer Engineering Science
Polym. Int.	Polymer International
Polymer	
Pure Appl. Chem.	Pure Applied Chemistry
S.P.E.J.	Society of Petroleum Engineers' Journal
Soc. Chem. Ind.	Society of Chemical Industry
Turk. J. Med. Sci.	Turkish Journal of Medical Science
Z. Kolloide und Polymere	

- [1] S. F. Gilbert, G. A. Lored, A. Bruckman, A. C. Burke, *Evol. Dev.* **3** (2001) 47
- [2] www.baldauf-holztechnik.de/holz
- [3] F. Geneser, *Histologie*, Deutscher Ärzte-Verlag, Köln (1990) 216
- [4] K. J. Quelch, R. A. Melick, P. J. Bingham, S. M. Mercuri, *Arch. Oral Biol.* **28** (1983) 665
- [5] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, 1. Aufl. Birkhäuser Verlag, Basel (1993)
- [6] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 4: Anwendung von Polymeren*, 6. Aufl., Wiley-VHC Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim (2003)
- [7] www.nodax.com, Presentation: *Biodegradable Plastics Conference*, 12.10.2001, Frankfurt a. M. (Deutschland)
- [8] www.mischer.com/aktuell/extruder.htm, *Mischer Expo: Virtuelle Ausstellung für Mischer, Rührer und Knetmaschinen*
- [9] M. Schneider, T. Pith, M. Lambla, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 6331
- [10] www.haake.de/german/productspr/minilab d.htm
- [11] S. Milner, *Journal of Rheology* **40** (1996) 303
- [12] M. Doi, S. F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74** (1978) 1789, 1802 und 1818
- [13] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Claridon Press, Oxford (1986)

- [14] M. Kozłowski, C. B. Bucknall, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 913
- [15] I. Borukov, L. Leibler, *Physical Review E: Rapid. Comm.* **62** (2000) R41
- [16] H. Yu, *Study on a Filament Formation and Crystallization Behaviour of a new Biomaterial Polyhydroxyalcanoid*, Dissertation, Dong Hua University Shanghai, China (2003)
- [17] F. Vazquez, H. Cartier, K. Landfester, G.-H. Hu, T. Pith, M. Lambla, *Polym. Adv. Tech.* **6** (1995) 309
- [18] A. Petelin, *J. Mater. Sci.* **6** (1971) 40
- [19] I. R. Harrison, T. Juska, *J. Polym. Sci.* **17** (2003) 491
- [20] T. Lui, I. R. Harrison, *Polym. Eng.* **28** (2004) 1162
- [21] R. E. Christensen, *Extrusion Coating of Polypropylene*, *S.P.E.J.* **18** (1962) 751
- [22] H. W. Jung, H.-S. Song, J. Ch. Hyun, *AJChE Journal* **46** (2000) 2106
- [23] G. Schmack, D. Jehnichen, B. Tändler, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **38** (2000) 2841
- [24] N. Makris, J. Zhang, *Earthquake Engng. Struct. Dyn.* **29** (2000) 745
- [25] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 3701
- [26] N. Woicke, M. Keuerleber, B. Hegemann, P. Eyerer, *J. Appl. Polym. Sci.* **94** (2004) 877
- [27] Y.-S. Chae, G. Aguilar, E. J. Laverina, B. J. F. Wong, *Lasers Surg. Med.* **32** (2003) 271
- [28] M. Roylance, J. Player, W. Zukas, D. Roylance, *J. Appl. Polym. Sci.* **93** (2004) 1609
- [29] T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1** (1956) 123
- [30] P. R. Couchman, *Macromolecules* **11** (1978) 117
- [31] P. R. Couchman, *Macromolecules* **13** (1980) 1272
- [32] P. R. Couchman, *Macromolecules* **24** (1984) 135
- [33] J. U. Starke, R. Godehard, G. H. Michler, C. B. Bucknall, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 1855
- [34] W. D. Nix, H. Gao, *J. Mech. Phys. Solids* **46** (1998) 411
- [35] H. Meinhard, *Rheologische Untersuchungen zu Härteeindruckexperimenten im Nanometerbereich*, Dissertation (1999) Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg
- [36] P. Grau, G. Berg, *Phys. Stat. Sol. (a)* **159** (1997), 447
- [37] P. Grau, G. Berg, *Härterei-Tech. Mitt.* **48** (1993), 317

- [38] S. Mosch, *Mechanische Eigenschaften von Sol-Gel beschichteten Systemen*, Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität (1995), Halle-Wittenberg
- [39] H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.* **92** (1881) 156
- [40] I. N. Sneddon, *Int. J. Engng. Sci.* **3** (1965) 47
- [41] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill, New York (1976) 82
- [42] K. L. Johnson, *J. Mech. Phys. Solids* **18** (1970) 115
- [43] F. Kick, *Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendungen*, Felix-Verlag, Leipzig (1885)
- [44] J. L. Loubet, J. M. Georges, G. Meille, *ASTM STP* **889** (1986) 72, Ed.: P. J. Blau, B. R. Lawn
- [45] M. F. Dörner, W. D. Nix, *J. Mater. Res.* **1** (1986) 601
- [46] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564
- [47] G. H. Michler, *Kunststoffmechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Carl Hanser Verlag München – Wien (1992)
- [48] O. Franck, J. Lehmann, *Colloid Polym. Sci.* **264** (1986) 473
- [49] C. Wrotecki, P. Heim, P. Gaillard, *Polym. Eng. Sci.* **31** (1991) 213
- [50] C. S. Lin, D. S. Ayre, C. B. Bucknall, *J. Mater. Sci. Lett.* **17** (1998) 669
- [51] D. G. Cook, A. Rudin, A. Plumtree, *J. Appl. Polym. Sci.* **48** (1993) 75
- [52] D. Hull, *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 357
- [53] Y. Okamoto, H. Miyagi, M. Kakugo, K. Takahashi, *Macromolecules* **24** (1991) 5639
- [54] J.-Y. Song, J.-W. Kim, K.-D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.* **71** (1999) 1607
- [55] A. Lazzeri, C. B. Bucknall, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 6799
- [56] C. B. Bucknall, A. Karpodinis, X. C. Zhang, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 3377
- [57] C. B. Bucknall, A. Lazzeri, *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 427
- [58] D. S. Ayre, C. B. Bucknall, *Polymer* **39** (1998) 4785
- [59] A. N. Gent, C. Wang, *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 3392
- [60] P. Beahan, A. Thomas, M. Bevis, *J. Mater. Sci.* **11** (1976) 1207
- [61] C. B. Bucknall, *Toughened Plastics, Appl. Polym. Sci. Publ.* (1977)
- [62] W. Döll, L. Könzööl, M. G. Schinker, *Colloid Polym. Sci.* **259** (1981) 171
- [63] F. Ramsteiner, *Kunststoffe* **73** (1983) 148
- [64] Y. Okamoto, H. Miyagi, M. Kakugo, K. Takahashi, *Macromolecules* **24** (1991) 5639
- [65] R. C. Cielinski, *J. Mater. Sci. Lett.* **11** (1992) 813

- [66] A. Lazzeri, C. B. Bucknall, *Toughening Plastics*, ACS-Ed., Ed.: R. Pearson, H.-J. Sue, A. Yee (2000)
- [67] R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, *Polymer* **30** (1989) 63 und 71
- [68] Craig et al. , US Patent 6,433,077,2002-08-13
- [69] McKee et al., US Patent 6,420,483,2002-07-16
- [70] C. B. Bucknall, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 897
- [71] M. Kozlowski, C. B. Bucknall, *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 913
- [72] C. B. Bucknall, G. Ajroldi, *Plastics Rubber & Composites* **30** (2001) 377
- [73] C. B. Bucknall, V. Altstädt, *Plastics Rubber & Composites* **32** (2003) 234
- [74] C. B. Bucknall, *Plastics Rubber & Composites* **32** (2003) 242
- [75] www.mikroskopieservice.de/blockpolymer.html
- [76] www.lehigh.edu/~ols=/tem/microtoming.html
- [77] M. Schneider, T. Pith, M. Lambla, *Polym. Adv. Tech.* **6** (1995) 326
- [78] M. Schneider, T. Pith, M. Lambla, *J. Appl. Polym. Sci.* **62** (1996) 273
- [79] M. Schneider, T. Pith, M. Lambla, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 6331 u. 6343
- [80] J. M. Gloaguen, P. Heim, P. Gaillard, J. M. Lefebvre, *Polymer* **33** (1992) 4741
- [81] J.-Y. Song, J.-W. Kim, K.-D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.* **71** (1999) 1607
- [82] R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schijer, F. Ingen Hout, *Polymer* **28** (1987) 1489
- [83] M. Lu, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer* **34** (1993) 1874
- [84] M. Lu, H. Keskkula, D. R. Paul, *Polymer* **37** (1996) 125
- [85] S. Jiang, G. Li, Y. Lu, Z.-Q. Wu, Z. Xiang, *NHH-Research Report – Synergetic Toughening Effect of mm CaCO₃ and EPDM-g-MAH on Polypropylene*, Ngai Plastic Materials Co. Ltd.
- [86] Q. Fu, G. Wang, *Polym. Eng. Sci.* **32** (1992) 94
- [87] Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, M. Weinberg, *Polymer* **40** (1999) 2347
- [88] J. U. Starke, R. Godehard, G. H. Michler, C. B. Bucknall, *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 1855
- [89] O. Franck, J. Lehmann, *Colloid Polym. Sci.* **264** (1986) 473
- [90] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, K. Itadani, *J. Appl. Polym. Sci.* **27** (1982) 259
- [91] R. Bayer, Dissertation, Bayreuth (1991)
- [92] S.-K. Ko, Diplomarbeit, TU-München (1994)
- [93] M. Lemoigne, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **18** (1926) 770
- [94] R. M. Macrae, J. F. Wilkinson, *J. Gen. Microbiol.* **19** (1958) 210

- [95] P. A. Holmes, *Phys. Technol.* **16** (1985) 32
- [96] R. Griebel, Z. Smith, J. M. Merrick, *Biochemistry* **7** (1968) 3676
- [97] T. Suzuki, T. Yamane, S. Shimizu, *Appl. Microbiol. Biotech.* **23** (1986) 322
- [98] W. Babel, *Entwicklung eines innovativen Verfahrens zur Herstellung bioabbaubarer Polymere durch erstmaligen Einsatz rekombinierter Hefen*, Az: 13048 (2002) Umweltforschungszentrum Leipzig
- [99] G. J. M. de Koning, *Prospects of Bacterial Poly[(R)-3-Hydroxyalkanoates]*, Dissertation (1993) Universität Eindhoven, Niederlande
- [100] R. P. Pearce, J. Jesudason, W. J. Orts, R. H. Merchessault, S. Bloembergen, *Polymer* **33** (1992) 4647
- [101] M. Melchior, H. Keul, H. Höcker, *Macromol. Rap. Comm.* **15** (2003) 497
- [102] N. V. Mantzaris, A. S. Kelley, F. Sreenc, *AIChE Journal* **47** (2001) 727
- [103] R. G. Lageveen, G. W. Huisman, H. Preusting, P. Katelaar, G. Eggink, B. Witholt, *Appl. Environ. Microbiol.* **54** (1988) 2924
- [104] J. Aldor, J. D. Keasling, *Biotech. Bioeng.* **76** (2001) 108
- [105] J. H. Daly, D. Hayward, J. J. Liggat, A. R. Mackintosh, *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 925
- [106] Y. Doi, *Microbial Polyesters*, VHC Weinheim (1990)
- [107] J. Beaucage, S. Rane, S. Sukumaran, M. M. Satkowski, L. A. Schechtmann, Y. Doi, *Macromolecules* **30** (1997) 4158
- [108] C. Chaput, L. Yahia, A. Selamani, C. Rivard, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1995) 49
- [109] S. Gogolewski, M. Jovanovic, S. M. Perreu, J. G. Dillon, M. K. Hughes, *J. Biomed. Mater. Res.* **27** (1993) 1135
- [110] E. Blümm, A. J. Owen, *Polymer* **36** (1995) 4077
- [111] S. Luo, A. N. Netravali, *J. Appl. Polym. Sci.* **73** (1999) 1059
- [112] A. A. Chowdhury, *Arch. Microbiol.* **47** (1963) 167
- [113] T. Tanio, T. Fukui, Y. Shirakura, T. Saito, K. Tomika, S. Masamune, *Eur. J. Biochem.* **124** (1982) 71
- [114] S.-G. Hu, C. H. Jou, M.-C. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **88** (2003) 2797
- [115] Y. Doi, Y. Kanesawa, M. Kuniota, Y. Saito, *Macromolecules* **23** (1990) 26
- [116] M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska, M. Kowalczyk, *Macromol. Symp.* **197** (2003) 421

- [117] S. H. Gordon, S. H. Imam, R. L. Shogen, N. S. Govind, R. V. Greene, *J. Appl. Polym. Sci.* **76** (2000) 1767
- [118] M. Shibata, S. Oyamada, S. Kobayashi, D. Yaginuma, *J. Appl. Polym. Sci.* **92** (2004) 3857
- [119] J. S. Choi, W. H. Park, *Macromol. Symp.* **197** (2003) 65
- [120] W. H. Lo, J. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **83** (2002) 1036
- [121] L. Claes, A. Ignatius, *Chirurg* **73** (2002) 990
- [122] M. C. Wake et al., *Biomaterials* **19** (1998) 1255
- [123] C. Lutton, J. Read, M. Trau, *Aust. J. Chem.* **54** (2001) 621
- [124] B. M. B. Ferreira, C. A. C. Zawagila, E. A. R. Duek, *Mat. Res.* **4** (2001) 34
- [125] G. T. Köse, S. Ber, F. Korkusuz, V. Hasirci, *J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine* **14** (2003) 121
- [126] Y. Tesema, D. Raghavan, J. Stubbs, *J. Appl. Polym. Sci.* **93** (2004) 2445
- [127] Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Commun.* **21** (2000) 117
- [128] D. Sendil, I. Gürsel, D. L. Wise, V. Hasirci, *J. Control. Release* **59** (1999) 207
- [129] K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer, K. M. Shakesheff, *Chem. Rev.* **99** (1999) 3181
- [130] A. Yagmurlu, M. Barlas, I. Gürsel, I. H. Gukcora, *Eur. Surg. Res.* **35** (2003) 46
- [131] D. Sendil, I. Gürsel, V. Hasirci, *Turk. J. Med. Sci.* **30** (2000) 9
- [132] Y. B. Kim, K.-S. Yoon, *Macromol. Rapid. Commun.* **25** (2004) 1643
- [133] J. Park, J.-G. Park, W.-M. Choi, C.-S. Ha, W.-J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.* **74** (1999) 1432
- [134] B. Fei, Ch. Chen, H. Wu, S. Peng, X. Wang, L. Dong, *Soc. Chem. Ind. (Polym. Int.)* 0959-8103/(2004) 903
- [135] P. Xing, L. Dong, Y. An, Z. Feng, *Macromolecules* **30** (1997) 2726
- [136] B. Fei, Ch. Chen, S. Chen, S. Peng, Y. Zhuang, Y. An, L. Dong, *Polym. Int.* **53** (2004) 937
- [137] H. Yang, J. Liu, *Polym. Int.* **53** (2004) 1677
- [138] W. J. Liu, H. L. Yang, Z. Wang, L. S. Dong, J. J. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **86** (2002) 2145
- [139] G. H. Chen, G. J. Hao, T. Y. Guo, M. D. Song, B. H. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **93** (2004) 655
- [140] M. Lai, J. Li, J. Yang, J. Liu, X. Tong, H. Cheng, *Polym. Int.* **53** (2004) 1479
- [141] Y. S. Chun, W. N. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.* **77** (2000) 673

- [142] E.-S. Park, H. K. Kim, J. H. Shim, H. S. Kim, L. W. Jang, J.-S. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.* **92** (2004) 3508
- [143] M. Scandola, M. L. Focarete, G. Adamus, W. Sikorska, I. Baranowska, S. Swierczek, M. Gnatowski, M. Kowalczyk, Z. Jedlinski, *Macromolecules* **30** (1997) 2568
- [144] V. Suthar, A. Pratap, H. Raval, *Bull. Mater. Sci.* **23** (2000) 215
- [145] J. Gürsel, C. Balcik, Y. Arica, O. Akkus, V. Hasirki, *Biomaterials* **19** (1998) 1137
- [146] W.N. Kim, Y. S. Chun, *Polymer* **41** (1999) 2305.
- [147] Y. Kumagai, Y. Doi, *Polym. Degrad. Stab.* **36** (1992) 241
- [148] J. Li, M. F. Lai, J. J. Liu, *Journal of Applied Polymer Science*, **92** (2004) 2514
- [149] A. Dufresne, D. Dupeyre, M. Paillet, *J. Appl. Polym. Sci.* **87** (2003) 1302
- [150] M. Avella, M. E. Erico, *J. Appl. Polym. Sci.* **77** (2000) 232
- [151] J. L. Willett, M. A. Kotnis, G. S. O'Brien, F. Fanta, S. H. Gordon, *J. Appl. Polym. Sci.* **70** (1998) 1121
- [152] S. Luo, A. N. Netravali, *Polym. Comp.* **20** (1999) 367
- [154] M. Shibata, K.-I. Takachiyo, K. Otawa, R. Yosomiga, H. Takeishi, *J. Appl. Polym. Sci.* **85** (2002) 129
- [155] R. G. W. Norrish, R. R. Smith, *Nature* **150** (1942) 336
- [156] E. Trommsdorff, *Macromol. Chem.* **1** (1947) 169
- [157] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 592
- [158] I. Fresen, *Experimentelle Untersuchungen, deterministische Modellierung und Monte-Carlo-Simulation zur Emulsionspolymerisation von Styrol und n-BMA*, Dissertation (2001) Universität Paderborn
- [159] H. A. S. Schoonbrood, M. J. Unzue, J. I. Amalvy, J. M. Asua, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **35** (1997) 2561
- [160] E. T. M. W. Schipper, O. Sint, T. Hamaide, P. Lacroix-Desmazes, B. Muller, A. Guyot, M. J. W. A. van den Enden, F. Vidal, J. J. G. S. van Es, A. L. German, A. Montoya-Goni, D. A. Sherrington, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, M. S. J. Berg, *Colloid Polym. Sci.* **276** (1998) 402
- [161] O. Soula, A. Guyot, *Langmuir* **15** (1999) 7956
- [162] T. Aslamazova, K. Tauer, *Adv. Coll. Interface Sci.* **273** (1995) 999
- [163] A. Pich, S. Richter, H.-J. Adler, V. Datsyuk, S. Voronov, *Macromol. Symp.* **164** (2001) 11

- [164] F. Vidal, J. Guillot, A. Guyot, *Colloid Polym. Sci.* **273** (1995) 999
- [165] X. Wang, E. D. Sudol, S. El-Aasser,
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **39** (2001) 3093
- [166] C. Wrotecki, P. Heim, P. Gaillard, *Polym. Eng. Sci.* **31** (1991) 217
- [167] G. Lichti, R. G. Gilbert, D. H. Napper, *J. Polym. Chem. Ed.* **21** (1983) 269
- [168] X.-J. Xu, F. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **92** (2004) 3080
- [169] Ch. Norhausen, A. Weiss, M. Ballauff, *Langmuir* **15** (1999) 102
- [170] M. Ballauff, J. Bolze, N. Dingenouts, P. Hickel, D. Pötschke,
Macromol. Chem. Phys. **197** (1996) 3043
- [171] M. Schneider, T. Pith, M. Lambla, *J. Mater. Sci.* **32** (1999) 565
- [172] R.-K. Xia, W.-D. He, C.-Y. Pan, *Colloid Polym. Sci.* **280** (2002) 865
- [173] D. Hritcu, W. Müller, D. E. Brooks, *Macromolecules* **32** (1999) 565
- [174] K. C. Gupta, S. Sahoo, K. Khandekar, *Biomacromolecules* **3** (2002) 1087
- [175] K. C. Gupta, K. Khandekar, *Biomacromolecules* **4** (2003) 758
- [176] M. D. C. Topp, P. J. Dijkstra, H. Talsma, J. Feijen,
Macromolecules **30** (1997) 8518
- [177] P. W. Zhu, D. H. Napper, *Langmuir* **16** (2000) 8543
- [178] T. von Werne, T. E. Pattern, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 7497
- [179] G. Bourgeat-Lami, J. Lang, *J. Coll. Interface Sci.* **197** (1998) 293
- [180] Y. Haga, S. Inoue, T. Sato, R. Yosomiya,
Angew. Makromol. Chem. **139** (1986) 49
- [181] J. S. Park, E. Ruckenstein, *Polymer* **31** (1990) 175
- [182] V. La Mer, *Ind. Eng. Chem.* (1952) 44
- [183] K. Lee, A. N. Sathyagal, A. V. McCormick,
Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. **144** (1998) 115
- [184] H. Boukari, J. S. Lin, M. T. Harris, *J. Coll. Interface Sci.* **194** (1997) 311
- [185] D. L. Green, J. S. Lin, Y.-F. Lam, M. Z.-C. Hu, D. W. Schäfer, M. T. Harris, ^
J. Coll. Interface Sci. **266** (2003) 346
- [186] J. Chrusciel, L. Slusarki, *Mater. Sci.* **21** (2003) 461
- [187] F. A. Arriagada, K. Osseo-Asare, *J. Coll. Interface Sci.* **211** (1999) 210
- [188] V. Nguyen, W. Yoshida, Y. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.* **87** (2002) 300
- [189] Ph. Espiard, A. Guyot, *Polymer* **36** (1995) 4391
- [190] D. Derouet, S. Forgeard, J.-C. Brosse, J. Emery, J.-Y. Buzare,
J. Polym. Sci. **36** (1998) 437

- [191] G. Boven, M. L. C. M. Osterling, G. Challa, A. J. Schouten,
Polymer **31** (1990) 2377
- [192] O. Prucker, J. R  he, *Macromolecules* **31** (1998) 592
- [193] Matyiaszewski et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **38** (2000) 4724
- [194] Guan et al., *Macromolecules* **33** (2000) 6904
- [195] Z. Guan, B. Smart, US-Patent 6071980 (2000)
- [196] T. von Werne, E. Pattern, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 7409
- [197] M. Husseman, E. E. Malmstrom, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes,
D. G. Benoit, J. L. Hendrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker,
Macromolecules **32** (1999) 1424
- [198] X. Huang, L. J. Doneski, M. J. Wirth, *Anal. Chem.* **70** (1998) 4023
- [199] T. Meyer, S. Spange, S. Hesse, Ch. Jäger, C. Bellmann,
Macromol. Chem. Phys. **204** (2003) 725
- [200] A. Pichl, L. Yu, H.-J. Adler, *Colloid Polym. Sci.* **281** (2003) 907
- [201] Fa. Merck, *Chemikalien Et Reagenzien 2005 – 2007*, Katalog (2004)
- [202] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3. Auflage (1989), John
Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur
- [203] S. Kamei, M. Okubo, T. Matsumoto,
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **24** (2003) 907
- [204] R.-K. Xia, W.-D. He, C.-Y. Pan, *Colloid Polym. Sci.* **280** (2002) 865
- [205] J. L. Hay, A. Keller, *Z. Colloide und Polymere* **204** (1965) 43